

**10/538920** 

## BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION** 

REC'D 0 2 MAR 2304
WIPO PCT

## **COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le \_\_\_\_\_\_3 1 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

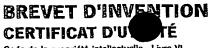
PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE SIEGE 25 bis, rue de Saint Petersbourg 75800 PARIS cedex 08 Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04 Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23 www.inpi.fr

BEST AVAILABLE COPY





Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

26 bts, rue de Saint Pétersbourg 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécople : 33 (1) 42 94 86 54

#### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

			remplir lisiblement à l'encre noire	DB 540 @ N / 210502
REMISE DESPIÈ DE C 2002  DATE  75 INPI PARIS B		NOM ET ADI	RESSE DU DEMANDEUR OU DU M CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE AI	ANDATAIRE DRESSÉE
O216039  N° D'ENREGISTREMENT  NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INFR  DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE  1 7 DEC. 2002		BREVALE 3, rue du D 75008 PAF	octeur Lancereaux	
Vos références pour ce dossier (facultatif) SP22327/PA OA02455				
Confirmation d'un dépôt par télécopie	N° attribué pa	r l'INPI à la télécop	ie	
NATURE DE LA DEMANDE		4 cases suivante		
Demande de brevet	X			
Demande de certificat d'utilité	情		ya ayaa aa	
Demande divisionnaire	П			
Demande de brevet initiale	N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale	N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale	N° ·		Date L l l l i i	·
DÉCLARATION DE PRIORITÉ	Pays ou organisa	tion	N°	
OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE	Pays ou organisa		N°	
DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisa	<u>l</u> j	N°	imá "Paitos
			cochez la case et utilisez l'impi	· ·
DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		morale		
Nom ou dénomination sociale	L'OREAL			
Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF	Société anony	vme		
Domicile Rue	14 rue Royal	е		
ou Code postal et ville	[7 5 0 0 8]	PARIS		
Pays Nationalité N° de téléphone (faculialif) Adresse électronique (faculialif)			télécopie (facultatif)	nrimé «Suite»
	5'il y a plus	s d'un demandeu	, cochez la case et utilisez l'im	



### BREVET D'INVESSION CERTIFICAT D'UTILLE

# REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 2/2

BR2

	Réservé à l'INPI			
MISE DESPIÉSE C	2002	ļ		
" 75 INPI PA	ARIS B		,	
u	0216039		,	
D'ENREGISTREMENT	18704		DB 540 W / \$10502	
TIONAL ATTRIBUÉ PAR L'	***************************************			
MANDATAIRE	(s'il y a lieu)			
Nom		DU BOISBAUDRY		
Prénom		Dominique		
Cabinet ou Soc	ciété	BREVALEX		
	permanent et/ou	CPI 95 0304		
de lien contrac	inder		Tongaraguy	
	Rue	3, rue du Doct	eur Lancereaux	
Adresse	O-dand at villa	17 5 0 0 8 I P	ARIS	
	Code postal et ville	7 5 :0 :0 8   PARIS		
N° de telépho	Pays	01 53 83 94 00		
N° de télécop		01 45 63 83 3		
	ronique (facultatif)	brevets natent	s@brevalex.com	
		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques		
INVENTEUR				
	urs et les inventeurs	Oui  Non: Dan	s ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
sont to memor per una demande de brevet (v compris division et transforma		ur une demande de brevet (y compris division et transformation)		
RAPPORT D	E RECHERCHE		ui dio donicio	
	Établissement immédiat			
	ou établissement différé	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	ur les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt	
	relonné de la redevance	Oui	at the personner project	
	(en deux versements)	☐ Non		
RÉDUCTION	I DIL TAUY	Uniquement p	our les personnes physiques	
DES REDEV		Deguine cou	r la première fois pour cette invention <i>(joindre un ayis de non-imposition)</i>	
<b>520</b> 112524		Obtenue and	térieurement à ce dépôt pour cette invention (joinare une copie de la	
		décision d'admis	ssion à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG	
P99 -4-1177107	S DE NUCLEOTIDES		i de séguences	
SEQUENCE ET/OILD'A	CIDES AMINÉS	Cochez la ca	ase si la description contient une liste de séquences	
	lectronique de données est joi			
cánnances	on de conformité de la liste de sur support papier avec le	1		
support élec	tronique de données est joint	е		
Si vous ave	z utilisé l'imprimé «Suite»,			
	nombre de pages jointes	<u> </u>	VISA DE LA PRÉFECTURE	
	E DU DEMANDEUR		OU DE L'INPI	
OU DU MA	NDATAIRE			
(Nom et q	ualité du signataire)		147	
1/		- (1.00	MAE BLANCANEARA	
(D. DU BOISBAUDRY CRL 250304)		0304		
			iers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.	
La loi n°78-17 du	b janvier 1978 relative a l'ini	ormanque, aux non nour les données \	ous concernant auprès de l'INPI.	
Elle garantit un d	roit d'acces et de rectification	י איטוני ובא מטווווכפא ז	Out control of the co	

# COMPOSITION COSMETIQUE TRANSPARENTE OU TRANSLUCIDE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES

DESCRIPTION

5

25

30

#### Domaine technique

La présente invention se rapporte à une 10 composition cosmétique de soin et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile ester, gélifiée par un 😽 polymère particulier, ladite composition transparente, translucide, et se présentant notamment 15 forme d'un produit coulé de maquillage, en 🐒 particulier de stick de maquillage comme un rouge à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt également » transparent, translucide, non-collant et sans 3 transfert. 20

Une composition cosmétique de soin est une composition qui comprend au moins un composé actif pour traiter les rides, pour hydrater la peau et les lèvres, pour protéger la peau, les lèvres et les phanères des rayons ultraviolets, pour traiter l'acné et/ou pour agir comme autobronzant.

L'invention concerne plus particulièrement des compositions cosmétiques et dermatologiques, transparentes, translucides, pouvant être colorées, dont les dépôts sont également translucides, transparents, telles que des produits de maquillage

présentant des propriétés de non-collant, et de nontransfert.

#### Etat de la technique antérieure

5

10

15

produits cosmétiques Dans les ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou grasse rigidifiée ; ceci est notamment le cas compositions solides, en particulier les compositions coulées solides, les baumes et les rouges à lèvres, les fards à paupière, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, les cires et charges présentent l'inconvénient de rendre la composition opaque et ont tendance à matifier la composition du fait de la présence de cristaux, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ou un fard à paupières.

Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux et comprenant au moins une huile ester.

Par phase grasse liquide structurée, on entend une phase grasse liquide rigidifiée ou gélifiée.

Par phase grasse liquide rigidifiée au sens

30 de la demande, on entend que cette phase ne s'écoule

pas sous son propre poids lorqu'on lui ajoute un polyamide siliconé.

Par phase grasse liquide gélifiée au sens de la demande, on entend que la viscosité de cette phase est augmentée du fait de l'ajout de polyamide siliconé dans cette phase grasse.

Le document EP-A-1 068 856 [1] décrit des compositions cosmétiques solides, sans cire, comportant une phase grasse liquide structurée par un polymère, dans lesquelles la phase grasse est principalement une huile non siliconée.

Le document WO-A-01/97758 [2] décrit des compositions cosmétiques à base de résines polyamides comprenant un agent gélifiant choisi parmi les esters et amides de N-acylaminoacides et leurs mélanges. La composition comprend aussi un solvant de la résine polyamide qui peut être choisi parmi les alcools gras insaturés et saturés, les esters d'acides carboxyliques gras et/ou aromatiques, les alcools et acides éthoxylés et/ou propoxylés, les silicones, les huiles minérales et les hydrocarbures à chaîne ramifiée; de préférence, les esters d'acides gras, les alcools gras, les huiles minérales, les hydrocarbures ramifiés et des mélanges de ceux-ci.

Les phases grasses des compositions cosmétiques font souvent appel à des huiles siliconées. En effet, l'utilisation de phases grasses à base d'huiles siliconées permet à ce jour d'obtenir des compositions cosmétiques ayant une longue tenue lorsque les huiles sont peu ou pas volatiles, à savoir une bonne tenue notamment de la couleur au cours du temps

5

10

15.

(non virage, non pâlissement), et des compositions nontransfert lorsque les huiles siliconées sont volatiles, ne se déposant pas sur un support tel qu'un verre, une tasse, un tissu ou une cigarette, placé au contact du film de maquillage.

Actuellement, l'utilisation d'huiles siliconées en cosmétique est limitée par le peu de molécules pouvant gélifier ces milieux et ainsi conduire à des compositions se présentant sous forme solide comme les bâtons de rouge à lèvres ou les fonds de teint coulés par exemple.

de compositions mise oeuvre La en cosmétiques dont la phase grasse est majoritairement des cas siliconée conduit dans la plupart les ingrédients de compatibilité avec problèmes classiquement utilisés en cosmétique.

documents WO-A-97/36573 [3]. Dans les US-A-5 874 069 [4], US-A-5 919 441 [5], US-A-6 051 216 WO-A-02/17871 [8], WO-A-02/17870 [7], et WO-A-99/06473 [13], et 20 EP-A-1 177 784 [9], division US-A-6 353 076 [14] qui est une du US-A-6 051 216, on a réalisé des compositions cosmétiques telles que des sticks ou des gels de comprenant une phase huileuse siliconée une cire à base de polysiloxane gélifiée par 25 polyamide, ou par un polymère contenant des groupes groupes capables d'interactions siloxane et des hydrogène.

Plus particulièrement, le document

30 WO-A-97 36573 [3] décrit l'association d'un solvant

silicone fluide et d'agents épaississants qui sont une

5

10

cire contenant des groupes silicones, et un polyamide pouvant comporter des groupes silicones.

Le document US-A-5 874 069 [4] est proche du document WO-A-97 36573 [3], mais il impose l'obtention d'un système solide par le passage d'un système clair et translucide, et il apporte des précisions sur la nature de la cire et de ses unités monomères, en particulier siloxane.

Le document US-A-5 919 441 [5] décrit un système contenant un fluide avec au moins une silicone et un polymère avec des groupes siloxane et des groupes à liaison H, ledit polymère étant un fluide à température ambiante et étant soluble dans le fluide afin d'obtenir une solution claire et translucide.

Le document US-A-6 051 216 [6] est relatif à l'association d'un polyamide siliconé avec un silicone fluide et, éventuellement, un solvant complémentaire.

-

Dans WO-A-02/17870 [7], il est envisagé
20 d'ajouter à la composition un autre agent gélifiant
mais les quantités ajoutées doivent être faibles, par
exemple inférieures à 0,5% dans le cas de l'acide
hydroxystéarique, pour préserver la clarté du produit.

Dans WO-A-02/17871 [8], il est également envisagé d'utiliser un second agent gélifiant avec le polymère siliconé en quantité représentant 0,5 à 2% en poids de la composition, et un système solvant comprenant un composé organique non siliconé, une silicone volatile et éventuellement une autre silicone.

30 Le document EP-A-1 177 784 [9] illustre une composition de déodorant comprenant une phase liquide

5

15

silicone volatil exemple un contenant par éventuellement un silicone non-volatil et/ou un liquide organique hydrophobe non-siliconé, structurée par un composé organique à groupes amido, avec éventuellement un ou plusieurs structurants secondaires, polymères ou non-polymères, en proportions plus faibles. Parmi les structurants secondaires, ce document mentionne les polymères ayant des groupes siloxanes et des groupes à interactions hydrogène sans donner d'exemples ou de résultats sur une composition utilisant ces polymères.

Il convient de remarquer que les documents [7], [8] et [9] concernent des déodorants pour lesquels les problèmes de non-collant et de non-transfert de la composition ne se posent pas comme dans le cas des produits cosmétiques de maquillage décrits ci-dessus.

Il apparaît au vu de ce qui précède que la transparence est, dans tous les cas, une propriété extrêmement délicate à obtenir pour une composition cosmétique, en particulier une composition solide de rouge à lèvres, par exemple en stick et ce quelle que soit la nature des huiles siliconées composant la phase grasse. En effet, autre transparence ou le caractère translucide ne peut être obtenue si l'on utilise des cires pour la structuration 25 de la composition car, comme on l'a indiqué plus haut, les cires ont l'inconvénient de rendre la composition opaque.

à la Si l'on cherche structurer composition, telle qu'un stick, de préférence sans à des cires afin d'éviter leur effet 30 faire appel opacifiant, comme c'est le cas dans les document

10

15

FR-A-2 817 740 [10] et FR-A-2 817 739 [11], d'autres problèmes se posent et l'obtention de la transparence se fait au détriment d'autres propriétés essentielles de la composition, telles que le caractère non-collant qui est une propriété très recherchée par la consommatrice.

Il n'a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir une composition présentant, d'une part, l'aspect cosmétique attractif, qui est représenté par la transparence du dépôt et/ou de la composition et, d'autre part, des propriétés de non-collant et, éventuellement, de non-transfert du dépôt formé à partir de ladite composition.

Il existe donc un besoin pour une composition cosmétique, en particulier une composition coulée solide, telle qu'un stick de rouge à lèvres, qui soit transparente ou translucide et qui, de plus, donne lors de son application un dépôt non-collant. Il existe encore un besoin pour une composition cosmétique, notamment une composition colorée qui soit transparente ou translucide et qui permette d'obtenir un dépôt, notamment coloré, transparent, non-collant, mais aussi ne transférant pas au contact.

#### Exposé de l'invention

L'invention a notamment pour but de répondre aux besoins mentionnés ci-dessus.

En d'autres termes, l'invention a pour but 30 de fournir une composition de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres, permettant de remédier aux

5

10

15

20

inconvénients et de résoudre les problèmes mentionnés précédemment, en particulier l'invention a pour but de fournir une composition qui soit transparente ou translucide et qui permette aussi d'obtenir un dépôt non-collant et ne transférant pas par contact.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers, tels que des polyamides siliconés, associés à une phase grasse spécifique comprenant au moins une huile de type ester, permettait d'atteindre, entre autres, les buts cidessus et de structurer, en l'absence de cire, les phases grasses liquides dans les compositions de maquillage ou de soin.

En particulier, il a été constaté que les compositions contenant cette association d'un polymère particulier et d'une huile ester spécifique étaient non seulement transparentes, translucides, mais conduisaient aussi à des films ou dépôts non-collants avec des propriétés de non-transfert améliorées.

L'association de ces polymères particuliers avec une ou plusieurs huiles esters présentes dans la phase grasse permet d'obtenir des gels, en particulier des compositions solides, transparentes ou translucides, ayant une bonne résistance mécanique et permettant un dépôt en quantité suffisante, qui n'est pas collant au toucher, ne transfère pas au contact, et est lui-même transparent ou translucide.

Les effets obtenus grâce à cette association d'un polymère particulier et d'une huile ester particulière, notamment la combinaison du non-transfert, de l'absence de collant du dépôt et de

5

10

15

20

25

la transparence ou translucidité de la composition et du dépôt, n'apparaissent pas dans les documents de l'art antérieur.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres comme les rouges à lèvres, les crayons à lèvres, les brillants à lèvres, mais aussi aux produits de soin de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits en stick de protection solaire de la peau, du visage ou des lèvres, ou les baumes à lèvres, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère et aux produits de maquillage des peux comme les eye-liners, en particulier sous forme de crayon, et les mascaras notamment pains pour les fibres kératiniques (cils, sourcils, cheveux).

De façon plus précise, l'invention a pour 🞏 composition cosmétique, transparente objet une translucide et/ou susceptible de donner un dépôt transparent ou translucide, de soin et/ou de .maquillage, comprenant :

une phase grasse liquide comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) structurant de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

.10

15.

20

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir
   des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,
- le polymère étant solide à la
   température ambiante et soluble dans la phase grasse
   liquide à une température de 25 à 250°C, et

la phase grasse liquide et le polymère structurant formant un milieu physiologiquement acceptable.

Des compositions cosmétiques comprenant une phase grasse liquide comprenant une huile ester spécifique, qui sont transparentes ou translucides, et dont la structuration est assurée, en outre, par un polymère spécifique, par exemple de type polyamide siliconé (PASi), ne sont pas décrites dans l'art antérieur.

De manière surprenante, il s'est avéré que l'utilisation dans la phase grasse de la composition de l'invention d'une huile spécifique qui est une huile, dite « ester », que l'on peut dénommer « ester court », permettait l'obtention d'une composition transparente ou translucide.

En outre, les compositions selon l'invention donnent des dépôts ou films transparents ou

30 translucides.

En d'autres termes, les compositions cosmétiques de l'invention ont pour caractéristique, d'une part, la transparence ou la translucidité du dépôt qui est obtenu à partir de celles-ci et, d'autre part, l'aspect translucide ou transparent de la composition avant son application, « dans le pot », « dans la masse ».

Cette propriété de transparence ou de translucidité « dans la masse » signifie qu'une couche de la composition d'une épaisseur donnée, laisse passer une partie de la lumière visible. Si cette partie de la lumière visible est diffusée, la composition sera définie comme étant une composition translucide dans la masse, et si, au contraire, elle n'est pas diffusée, alors la composition sera définie comme étant une composition transparente dans la masse.

-

4

La propriété de transparence ou translucidité de la composition selon l'invention est déterminée de la façon suivante : on coule composition à tester dans un pot Volga 30mL, on laisse la composition refroidir (pendant 24h à température ambiante) et on place en dessous une feuille blanche laquelle est tracée au feutre noir une croix d'environ 2mm d'épaisseur. Si la croix est visible à nu à la lumière du jour à une distance d'observation de 40 cm, la composition est transparente ou translucide.

Cet aspect transparent ou translucide est très satisfaisant, notamment pour la consommatrice, d'un point de vue esthétique et peut, de ce fait, être d'un grand intérêt commercial.

5

10

15

20

25

Le caractère transparent ou translucide d'une composition cosmétique, par exemple en stick, et qui plus est, du dépôt obtenu à partir de celle-ci, est extrêmement difficile à prévoir.

Il n'est absolument pas possible de savoir à l'avance quel composant particulier et en quelle proportion, permettra d'obtenir la transparence ou la translucidité de la composition et, a fortiori, du dépôt.

La formulation de compositions cosmétiques transparentes ou translucides est donc totalement aléatoire et ne peut en aucun cas se déduire, à partir de formulations déjà existantes ou des propriétés, par exemple des propriétés optiques, des composés rentrant dans ces compositions.

Rien ne pouvait supposer laisser choisissant les esters « courts » spécifiques parmi le considérable d'huiles susceptibles nombre incorporées dans la phase grasse d'une composition cosmétique, on obtiendrait, de manière surprenante, une composition transparente ou translucide et un dépôt de cette composition translucide ou transparent, eu égard au caractère aléatoire et hautement imprévisible de la transparence translucide d'une et đu caractère composition et d'un dépôt de celle-ci.

Il est surprenant que l'association de cet ester spécifique avec un polymère structurant spécifique, par exemple de type PASi, conduise à une composition qui tout en étant transparente ou

un

dépôt

transparent

ou

translucide

et

donnant

5

20

25

translucide, permette d'obtenir aussi un dépôt qui soit « sans transfert » au contact et qui ne colle pas.

Or, il s'est avéré que seuls les esters spécifiques selon l'invention permettait, parmi toutes les huiles susceptibles, d'être utilisés dans compositions cosmétiques, d'obtenir, de manière surprenante, avec les · polymères structurants particuliers décrits plus haut, et en l'absence ou en présence d'une faible quantité de cires, des systèmes structurés, tels que des gels ou sticks présentant de la transparence/translucidité, et des formulations ne collant pas (« non-collantes ») et ne présentant pas de transfert au contact.

L'invention résulte de la double sélection, respectivement parmi un très grand nombre d'huiles et de polymères structurants d'une huile spécifique et d'un polymère spécifique dont l'association conduit, de manière surprenante, à un système qui présente la combinaison de propriétés avantageuses selon l'invention.

En relation avec ce qui précède, la résistance au transfert d'une composition cosmétique peut être estimée par un test de résistance au transfert bien établi dans ce domaine de la technique, comme l'application de la zone maquillée sur la peau ou les lèvres (test dit du « bisou »). Il en va de même pour le test de non-collant (voir dans l'exemple 4).

La composition transparente ou translucide de l'invention peut se présenter sous forme de pâte, de solide, de crème plus ou moins visqueuse. Elle peut être une émulsion simple ou multiple, notamment huile-

10

15

20

25

dans-eau ou eau-dans-huile, eau-dans-huile-dans-eau ou huile-dans-eau-dans-huile, ou un gel rigide ou souple à phase continue huileuse. L'émulsion simple ou multiple peut comprendre une phase continue aqueuse ou huileuse des vésicules lipidiques éventuellement contenant dispersées. En particulier, elle se présente sous forme coulée en stick ou en coupelle et plus spécialement sous forme d'un gel rigide huileux en particulier anhydre. et notamment de stick anhydre elle se présente sous forme d'un gel spécialement, rigide translucide ou transparent et, de préférence, la composition contient des légèrement coloré, si pigments ou colorants, la phase grasse liquide formant la phase continue. Une composition anhydre comprendra moins de 10% en poids d'eau, par exemple moins de 5% en poids.

La structuration de la phase grasse liquide est modulable selon la nature du polymère structurant et de l'huile ester utilisés, cette structuration peut être telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick, de bonne résistance mécanique, transparent ou translucide. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt transparent, translucide, sans transfert et ne collant pas.

La composition peut contenir un ou plusieurs polymères structurants, tels que définis plus haut, et une ou plusieurs huiles esters.

Avantageusement, la composition de 30 l'invention est une composition pour les lèvres et

10

15

20

mieux une composition de rouge à lèvres notamment en stick.

#### Phase grasse liquide

5

La phase grasse liquide de la composition de l'invention comprend une ou plusieurs huiles.

Selon l'invention, au moins une de ces huiles est une huile, dite « huile ester », qui est choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools.

Avantageusement, ledit ester répond à la formule (I) suivante :

15

20

25

30

R1-CO-O-R2

(I)

où  $R_1$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 7 à 19 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, et éventuellement substitué.

 $R_2$  représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 30 atomes de carbone et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, et éventuellement substitué.

Par « éventuellement substitué », on entend que  $R_1$  et ou  $R_2$  peuvent porter un ou plusieurs substituants choisis, par exemple, parmi les groupements comprenant un ou plusieurs hétéroatomes

choisi parmi O, N et S, tels que amino, amine, alcoxy, hydroxyle.

De préférence, le nombre total d'atomes de carbone de  $R_1 + R_2$  est  $\geq 9$ .

5 L'ester, mis en œuvre selon l'invention, peut être désigné sous le nom d'ester « court ».

 $R_1$  peut représenter le reste d'un acide gras, de préférence supérieur, linéaire ou, de préférence ramifié comprenant de 1 à 40 et mieux de 7 à 19 atomes de carbone et  $R_2$  peut représenter une chaîne hydrocarbonée linéaire ou de préférence ramifiée contenant de 1 à 40, de préférence de 3 à 30 et mieux de 3 à 20, (19 à 28, 8 à 27, 7 à 26 C) atomes de carbone. De nouveau, de préférence, le nombre d'atomes de carbone de  $R_1 + R_2 \ge 9$ .

sont exemples des groupes R<sub>1</sub> Des acides gras choisis dans le groupe dérivés des constitué des acides acétique, propionique, butyrique, pélargonique, caprique, caprylique, caproïque, myristique, palmitique, laurique, undécanoïque, isostéarique, arachidique, béhénique, stéarique, linolénique, linoléique, éléostéarique, oléique, arachidonique, érucique, et de leurs mélanges.

Des exemples d'esters utilisables dans les phases grasses des compositions de l'invention sont, par exemple, l'huile de purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl 2-dodécyle, l'érucate d'octyl

30 2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, et les heptanoates, octanoates, décanoates ou ricinoléates

10

15

d'alcools ou de polyalcools, par exemple d'alcools gras.

Avantageusement, les esters sont choisis parmi les composés de la formule (I) ci-dessus, dans laquelle R<sub>1</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 7 à 19 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 30 atomes de carbone, et mieux de 3 à 20 atomes de carbone.

De préférence, R<sub>1</sub> est un groupe alkyle ramifié non substitué de 4 à 14 atomes de carbone, de préférence de 8 à 10 atomes de carbone et R<sub>2</sub> est un groupe alkyle ramifié non substitué de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 9 à 11 atomes de carbone. De préférence dans la formule (I), R<sub>1</sub>-CO- et R<sub>2</sub> ont le même nombre d'atomes de carbone et dérivent du même radical, de préférence alkyle ramifié non substitué, par exemple isononyle, c'est-à-dire que avantageusement la molécule d'huile ester est symétrique.

7.

L'huile ester sera choisie, de préférence, 25 parmi les composés suivants :

- l'isononanoate d'isononyle,
- l'octanoate de cétostéaryle,
- le myristate d'isopropyle,
- le palmitate d'éthyl-2-hexyle,
- le stéarate d'octyl 2-dodécyle,
  - l'érucate d'octyl 2-dodécyle,

10

15

#### - l'isostéarate d'isostéaryle.

L'ester préféré entre tous est l'isononanoate d'isononyle qui permet d'obtenir au mieux des compositions présentant une excellente transparence, translucidité alliée à d'excellentes propriétés de non-transfert et d'absence de collant.

Avantageusement, la phase grasse comprend de 0,5 à 100 % en poids de l'huile ou des huiles esters, de préférence de 1 à 80 % en poids, de préférence encore de 2 à 50 % poids, mieux de 2 à 40% en poids.

Dans ces plages de pourcentages, les effets surprenants de l'invention, à savoir essentiellement la combinaison de la transparence/translucidité, du non-transfert, du non-collant sont présentés avec le plus d'amplitude.

De préférence, la phase grasse comprend 100 % en poids de la ou des huiles esters, c'est-à-dire que la phase grasse contient en tant qu'huiles uniquement des huiles esters, telles que décrites ci-dessus, à l'exclusion de toute autre huile.

De préférence encore, la phase grasse ne comprend qu'une seule huile ester (et non un mélange) qui est, de préférence, l'isononanoate d'isononyle, cette huile ester unique étant présente dans les pourcentages ci-dessus et, de préférence, à une teneur de 100 % en poids.

Outre la ou les huiles esters, la phase grasse liquide des compositions de l'invention peut contenir une ou plusieurs autres huiles qui ne sont pas

5

10

15

20

25

des huiles esters telles qu'elles ont été définies plus haut.

Ainsi, la phase grasse liquide peut comprendre au moins une huile siliconée qui peut être une huile volatile, une huile non volatile ou un mélange d'huile(s) volatile(s) et d'huile(s) non volatile(s).

De préférence, la phase grasse liquide, outre l'huile ester essentielle selon l'invention, comprend au moins une huile siliconée volatile.

L'huile siliconée volatile peut être choisie parmi les huiles siliconées linéaires cycliques ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C et avantageusement supérieur à la température de 15 ramollissement du polymère structurant et/ou viscosité inférieure à 8 cSt, telles polydiméthyl siloxanes (PDMS) linéaires ou cycliques ayant de 3 à 7 atomes de silicium.

=

1

Le point éclair est la température à 20 laquelle un carburant prend feu au contact d'une flamme.

A titre d'exemple de telles huiles, on peut citer les composés cités dans le tableau 1 ci-dessous.

Avantageusement, l'huile volatile présente 25 un point éclair supérieur à 60°C.

Les huiles siliconées non volatiles peuvent être des polydiméthylsiloxanes, des polyalkylméthylsiloxanes, des diméthicone copolyols, des alkylméthicone copolyols, la cétyldiméthicone, des silicones à groupes alkylglycéryl éthers, des silicones à groupes amines latéraux et le dilauroyltriméthylol

<sub>,</sub> 5

10

propane siloxysilicate. Les groupements alkyle de ces huiles ont notamment de 2 à 24 atomes de carbone.

siliconées non volatiles Les huiles grasse liquide phase utilisables dans la l'invention, qui contient au moins une huile ester, 5 peuvent être en particulier les polydiméthylsiloxanes (PDMS) non volatils, linéaires, liquides à température ambiante; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendants et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant chacun 10 de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées triméthicones, les phényl phényl comme les triméthylsiloxy diméthicones, les phényl diphényl diméthicones, les les diphénylsiloxanes, diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl 15 les silicones fluorées triméthylsiloxysilicates, groupement(s) pendant(s) ou en bout de chaîne ayant de 1 à 12 atomes de carbone dont tout ou partie des atomes d'hydrogène est substitué par des atomes de fluor, les diméthiconols et leurs mélanges. 20

La phase grasse liquide peut comprendre, outre l'huile ester essentielle selon l'invention, au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.

Au sens de l'invention, une huile volatile siliconée ou non siliconée présente un point éclair de préférence de 40 à 135°C ou pas de point éclair. Les huiles volatiles présentent à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) une

30 pression de vapeur allant de 0,02 mm à 300 mm de Hg
(2,66 Pa à 40 000 Pa) et mieux allant de 0,1 à 90 mm de

Hg (13 Pa à 12 000 Pa). Les huiles non volatiles correspondent alors à une pression de vapeur inférieure à 0,02 mm de Hg (2,66 Pa).

Les huiles siliconées ont une viscosité choisie avantageusement dans la gamme allant de 5 à 800 000 cSt à 25°C, de préférence de 10 à 500 000 cSt, et mieux de 10 à 5 000 cSt.

Tableau 1

10

, 5

Composé	Point éclair	Viscosité
· ·	(°C)	(cSt)
·		
Octyltriméthicone	93	1,2
	·	
Hexyltriméthicone	79	1,2
Décaméthyl		
cyclopentasiloxane	72	4,2
(cyclopentasiloxane		
ou D5)		
,		
Octaméthylcyclo	55	2,5
tétrasiloxane	, ,	
(cyclotétradiméthyl		
siloxane ou D4)	:	
	,	
Dodécaméthylcyclo	93	7
hexasiloxane (D6)		

Décaméthyltétra-	63	1,7
siloxane (L4)		
KF 96 A de Shin Etsu	94	6
PDMS (polydiméthyl-	56	1,5
siloxane) DC 200		
(1,5 cSt) de Dow		
Corning		
PDMS DC 200 (2 cSt)	87	2
de Dow Corning		
PDMS DC 200 (5 cSt)	134	5
de Dow Corning	T2#	כ
PDMS DC 200 (3 cSt)	102	3
de Dow Corning		
		- <i></i>

En d'autres termes, la(les) huile(s) siliconée(s) volatile(s) peut(vent) être choisie(s), par exemple, dans le groupe constitué par les composés du tableau 1, l'heptaméthyloctyltrisiloxane, le dodécaméthylpentasiloxane et leurs mélanges.

L'huile siliconée volatile peut aussi être choisie dans le groupe des huiles siliconées fluorées telles que les silicones à groupes alkyle et

23

perfluoralkyle, les silicones à groupes latéraux oxyéthylénés/oxypropylénés (OE/PP) et à groupes perfluorés, les silicones à groupes latéraux perfluorés et à groupes latéraux glycérolés, et les perfluoroalkylméthylphénylsiloxanes, ces huiles ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,02 mm Hg.

La phase grasse liquide peut contenir une ou plusieurs huiles non siliconées volatiles ou non. huiles Les non siliconées volatiles peuvent choisies dans le groupe des huiles hydrocarbonées et des esters et éthers volatils tels que volatils hydrocarbures l'isododécane comme l'isohexadécane, les isoparaffines en C8-C16.

Ŧ

-

, <u>d</u>..

L'huile non siliconée volatile peut aussi être choisie parmi les huiles fluorées telles que les perfluoropolyéthers, les perfluoroalcanes comme la perfluorodécaline, les perfluorodamantanes, les monoesters, diesters et triesters de perfluoroalkylphosphates et les huiles esters fluorés.

A titre d'exemple d'huiles non siliconées volatiles utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les composés du tableau 2 qui suit.

25

20

5

10

Tableau 2

Composé	Point éclair (°C)
Isododécane	43
Isohexadécane	102
n-butyléther de propylène	60
glycol	
3-éthoxypropionate d'éthyle	58
Acétate de méthyléther de	46
propylène glycol	
Isopar L (isoparaffine C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub> )	62
Isopar H (isoparaffine C <sub>11</sub> -C <sub>12</sub> )	56

La phase grasse liquide contient avantageusement au moins 1 % et mieux encore au moins 5 %, par exemple de 10 à 90 % en poids d'huile(s) siliconée(s) qui ont avantageusement une viscosité inférieure à 1 000 cSt et mieux inférieure à 100 cSt car les polymères siliconés utilisés dans l'invention sont plus solubles dans les huiles siliconées de faible viscosité.

Lorsque la phase grasse comprend une huile volatile, celle-ci représente avantageusement de 3 à 89,4 %, et mieux de 5 à 60 %, par exemple de 5 à 20 % du poids total de la composition.

La phase grasse liquide peut aussi contenir d'autres huiles non siliconées, par exemple des huiles polaires telles que :

- les huiles végétales hydrocarbonées 5 forte teneur en triglycérides constitués d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, soja, de colza, de coton, de luzerne, de pavot, de . potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearines Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel, 20
  - les éthers de synthèse ayant de 10 à 40 atomes de carbone,
  - les alcools gras en  $C_8$ à  $C_{26}$ comme l'alcool oléique ou l'octyldodécanol,
- 25 les acides gras comme l'acide oléique, linoléique ou linolénique, et
  - leurs mélanges.

phase grasse liquide peut encore contenir des huiles apolaires telles que les hydrocarbures ou fluorocarbures, linéaires ou ramifiés, 30 d'origine synthétique ou minérale, volatils ou non,

10

comme les huiles de paraffine volatiles (telles que les isoparaffines, l'isododécane) ou non volatiles et ses dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges.

Ainsi, l'invention peut être mise en œuvre, par exemple, avec les différentes phases grasses suivantes :

- 1) une phase grasse constituée uniquement 10 d'un mélange d'huiles esters;
  - 2) une phase grasse constituée uniquement d'une seule huile ester ;
  - 3) une phase grasse constituée d'un mélange d'huiles comprenant au moins une huile ester et au moins une huile siliconée volatile;
  - 4) une phase grasse constituée d'un mélange d'huiles comprenant au moins une huile ester et au moins une huile volatile non siliconée;
- 5) une phase grasse constituée d'un mélange 20 d'huiles comprenant au moins une huile ester, au moins une huile non siliconée volatile et éventuellement une huile siliconée volatile;
- 6) une phase grasse constituée d'un mélange d'huiles comprenant au moins une huile ester, une huile 25 non siliconée, non volatile et éventuellement au moins une huile non siliconée volatile ; et

dans les cas 3), 4) et 5), le mélange peut comprendre également une huile non siliconée non volatile.

5

Généralement, la phase grasse liquide représente de 5 à 95% du poids total de la composition et mieux de 20 à 75%.

Selon l'invention, la composition comprend en outre des particules solides choisies parmi les charges et les pigments (y compris les pigments nacrés), et leurs mélanges, dans une quantité telle que la composition reste transparente ou translucide.

Par pigments, on entend toute particule solide insoluble dans la composition servant à donner et/ou modifier une couleur et/ou un aspect irisé.

Les pigments peuvent être blancs colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. Les pigments minéraux peuvent être choisis, par exemple, parmi les oxydes de zinc, les oxydes de fer, les oxydes de titane et leurs mélanges. On peut citer ainsi, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane ou de zinc, éventuellement traité en surface, les oxydes zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 30% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 15%, s'ils sont présents.

5

10

15

20

#### Polymère siliconé structurant

Le ou les polymères structurant(s) de la composition sont solides à la température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg) et solubles dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C.

on entend au sens de polymère, Par l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de de préférence motifs de au moins 3 répétition, répétition et mieux encore 10 motifs de répétition.

Dans la composition de l'invention, le polymère siliconé structurant, représente généralement de 0,5 à 80%, de préférence de 2 à 60% et mieux encore de 5 à 40% du poids total de la composition.

Par ailleurs, le rapport massique polymère structurant/huile(s) totales de la composition est de préférence de 0,01 à 0,8, de préférence encore de 0,05 à 0,5, mieux de 0,1 à 0,5.

Le rapport massique polymère structurant/huile ester est généralement de 0,01 à 10, de préférence de 0,05 à 5, de préférence encore de 0,1 à 2.

Les polymères utilisés comme agents structurants dans la composition de l'invention sont des polymères du type polyorganosiloxane tels que ceux décrits dans les documents US-A-5 874 069 [4], US-A-5,919,441 [5], US-A-6,051,216 [6] et US-A-5,981,680

[12].

5

10

Selon l'invention, les polymères utilisés comme agent structurant peuvent appartenir aux deux familles suivantes :

1) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés dans la chaîne du polymère, et/ou

2) des polyorganosiloxanes comportant au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène, ces deux groupes étant situés sur des greffons ou ramifications.

Les polymères auxquels s'applique l'invention, sont des solides qui peuvent être solubilisés au préalable dans un solvant à interactions hydrogène, capable de rompre les interactions hydrogène des polymères comme les alcools inférieurs en C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> et notamment l'éthanol, le n-propanol, l'isopropanol, avant d'être mis en présence des huiles siliconées selon l'invention.

Les polymères comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène dans la chaîne du polymère peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule :

$$\begin{bmatrix}
R^4 \\
Si \\
Si
\end{bmatrix}_{m} = 0
\end{bmatrix}_{m} = 0$$

$$\begin{bmatrix}
R^5 \\
X \\
M
\end{bmatrix}_{n} = 0$$

$$\begin{bmatrix}
R^5 \\
X \\
M
\end{bmatrix}_{n} = 0$$

$$\begin{bmatrix}
R^5 \\
M
\end{bmatrix}_{n} = 0$$

$$\begin{bmatrix}
R^5 \\
M
\end{bmatrix}_{n} = 0$$

25

5

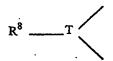
10

#### dans laquelle :

- 1)  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$ , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :
- les groupes hydrocarbonés, linéaires, 5 ramifiés ou cycliques, en C1 à C40, saturés ou insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,
- 10 les groupes aryles en  $C_6$  à  $C_{10}$ , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ ,
- les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre 15 et/ou d'azote,
  - 2) les X, identiques ou différents, représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,
- divalent alkylène un groupe 3) Y est 20 cycloalkylène, arylène, ramifié, linéaire ou alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C1 ou plusieurs atomes pouvant comporter un d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme d'atomes groupes substituant ou l'un des atomes 25 suivants: fluor, hydroxy, cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ ,  $C_{40}$ , aryle en  $C_5$  à  $C_{10}$ , phényle  $C_1$ à alkyle en éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C1 à C3, hydroxyalkyle en C1 à C3 et amino alkyle en C1 à

30 C<sub>6</sub>, ou

4) Y représente un groupe répondant à la formule :



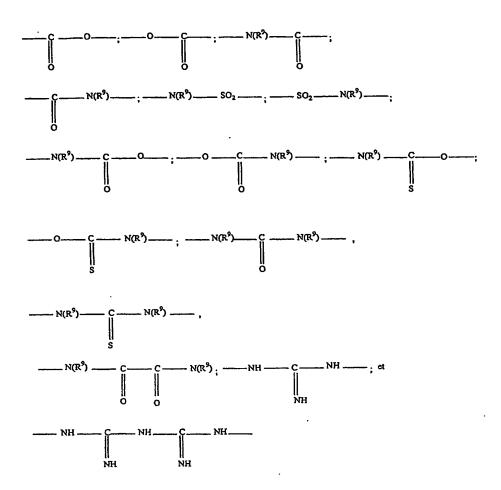
5

10

#### dans laquelle

- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C<sub>3</sub> à C<sub>24</sub> éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et
- R<sup>8</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>,

  linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane,
  pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide,
  uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou
  sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne
  du polymère,
- 5) les G, identiques ou différents, représentent les groupes divalents choisis parmi :



où R<sup>9</sup> représente un atome d'hydrogène ou un 5 groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, à condition qu'au moins 50% des R<sup>9</sup> du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :

10

6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre

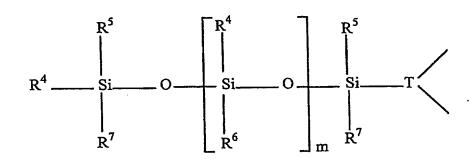
entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.

Selon l'invention, 80% des R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, du polymère sont choisis de préférence parmi les groupes méthyle, éthyle, phényle et 3,3,3-trifluoropropyle.

Selon l'invention, Y peut représenter divers groupes divalents, comportant éventuellement de plus une ou deux valences libres pour établir des liaisons avec d'autres motifs du polymère ou copolymère. De préférence, Y représente un groupe choisi parmi :

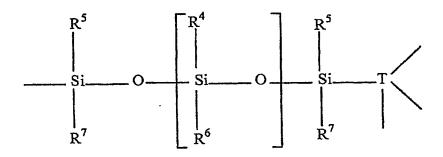
- a) les groupes alkylène linéaires en  $C_1$  à  $C_{20}$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_{10}$ ,
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant comporter des cycles et des insaturations non conjuguées, en  $C_{30}$  à  $C_{56}$ ,
  - c) les groupes cycloalkylène en C5-C6,
- d) les groupes phénylène éventuellement 20 substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ ,
  - e) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant de 1 à 5 groupes amides,
- f) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , 25 comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en  $C_3$  à  $C_8$ , hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_3$  et alkylamines en  $C_1$  à  $C_6$ ,
  - g) les chaînes polyorganosiloxane de formule:

30

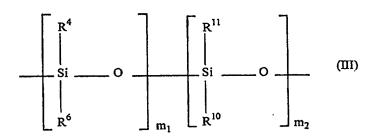


dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , T et m sont tels que définis ci-dessus, et

h) les chaînes polyorganosiloxanes de formule:



Les polyorganosiloxanes de la seconde famille peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule (III) :



dans laquelle

- R<sup>4</sup> et R<sup>6</sup>, identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II),
- R10 représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R4 et R6, ou représente le groupe de formule  $-X-G-R^{12}$  dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II) et R12 représente atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub> comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi 0, N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un plusieurs groupes alkyle en C1 à C4,
- -X-G-R<sup>9</sup> dans laquelle X, G et R<sup>12</sup> sont tels que définis ci-dessus,
  - $m_1$  est un nombre entier allant de 1 à 998, et
- m<sub>2</sub> est un nombre entier allant de 2 à 500.

  Selon l'invention, le polymère utilisé comme agent structurant, peut être un homopolymère, c'est-à-dire un polymère comportant plusieurs motifs identiques, en particulier des motifs de formule (II) ou de formule (III).

Selon l'invention, on peut aussi utiliser un polymère constitué par un copolymère comportant plusieurs motifs de formule (II) différents, c'est-à-dire un polymère dans lequel l'un au moins des R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, G, Y, m et n est différent dans l'un des motifs. Le copolymère peut être aussi formé de

10

plusieurs motifs de formule (III), dans lequel l'un au moins des  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $m_1$  et  $m_2$  est différent dans l'un au moins des motifs.

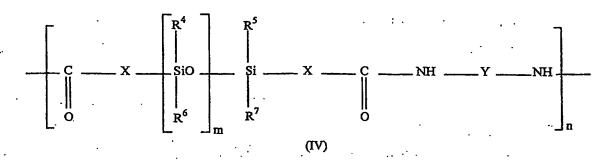
On peut encore utiliser un copolymère comportant au moins un motif de formule (II) et au moins un motif de formule (III), les motifs de formule (II) et les motifs de formule (III) pouvant être identiques ou différents les uns des autres.

Selon une variante de l'invention, on peut encore utiliser un copolymère comprenant de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogènes choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons.

Ces copolymères peuvent être des copolymères blocs, des copolymères séquencés ou des copolymères greffés.

Selon un premier mode de réalisation de 20 l'invention, les groupes capables d'établir des interactions hydrogènes sont des groupes amides de formule -C(O)NH- et -HN-C(O)-.

Dans ce cas, l'agent structurant peut être un polymère comprenant au moins un motif de formule 25 (IV) ou (V):



ou

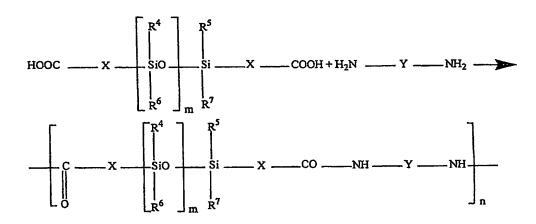
dans lesquelles  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , X, Y, m et n sont tels que définis ci-dessus.

Un tel motif peut être obtenu :

- soit par une réaction de condensation entre un silicone à extrémités  $\alpha$ ,  $\omega$ -acides carboxyliques et une ou plusieurs diamines, selon le schéma réactionnel suivant :

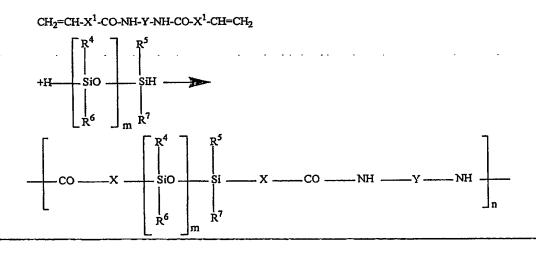
SP 22327 PA

5



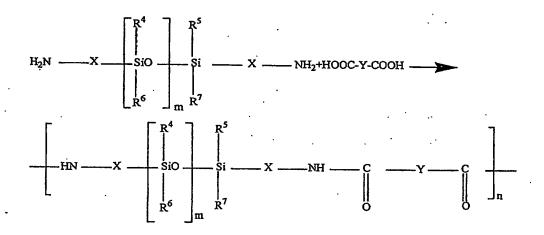
- soit par réaction de deux molécules d'acide carboxylique  $\alpha$ -insaturé avec une diamine selon le schéma réactionnel suivant :

suivie de l'addition d'un siloxane sur les 10 insaturations éthyléniques, selon le schéma suivant :



SP 22327 PA

dans lesquels  $X^1-(CH_2)_2-$  correspond au X défini ci-dessus et Y,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et m sont tels que définis ci-dessus,



Dans ces polyamides de formule (IV) ou (V), m est de préférence dans la gamme de 1 à 700, de préférence de 15 à 500 et mieux encore de 10 à 100, et n est en particulier dans la gamme de 1 à 500, de préférence de 1 à 100 et mieux encore de 4 à 25,

X est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ayant de 1 à 30 atomes de carbone, en particulier 1 à 20 atomes de carbone, et

- Y est de préférence une chaîne alkylène linéaire ou ramifiée ou pouvant comporter des cycles et/ou des insaturations, ayant de 1 à 40 atomes de carbone, en particulier de 1 à 20 atomes de carbone, et mieux encore de 2 à 6 atomes de carbone, en particulier de 6 atomes de carbone.

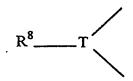
Dans les formules (IV) et (V), le groupe alkylène représentant X ou Y peut éventuellement contenir dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

- 5 1°) 1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate,
  - $2^{\circ}$ ) un groupe cycloalkyle en  $C_5$  ou  $C_6$ , et
  - $3^{\circ}$ ) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en  $C_1$  à  $C_3$ .

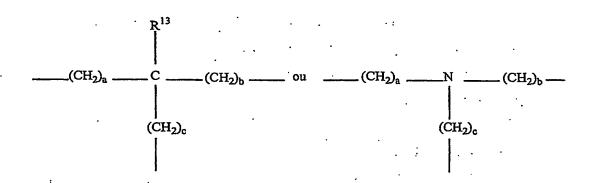
Dans les formules (IV) et (V), les groupes alkylènes peuvent aussi être substitués par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en C₃ à C₀,
  - un à trois groupes alkyles en C1 à C40,
  - un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ ,
    - un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, et
- 20 un groupe aminoalkyle en  $C_1$  à  $C_6$ .

Dans ces formules (IV) et (V), Y peut aussi représenter:



25 où R<sup>8</sup> représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de



dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et  $R^{13}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$ .

Dans les formules (IV) et (V),  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$  représentent de préférence, indépendamment, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, de préférence un groupe  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $n-C_3H_7$  ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

Comme on l'a vu précédemment, le polymère 15 peut comprendre des motifs de formule (IV) ou (V) identiques ou différents.

Ainsi, le polymère peut être un polyamide contenant plusieurs motifs de formule (IV) ou (V) de longueurs différentes, soit un polyamide répondant à la formule :

$$\left[ C(0) - X - \left[ \begin{matrix} R^4 \\ 1 \\ 1 \end{matrix} \right]_{m_1}^{R^5} - X - C(0) - NH - Y - NH \right]_n \left[ C(0) - X - \left[ \begin{matrix} R^4 \\ 1 \end{matrix} \right]_{m_2}^{R^5} - X - C(0) - NH - Y - NH \right]_p$$

$$(VI)$$

10

dans laquelle X, Y, n,  $R^4$  à  $R^7$  ont les significations données ci-dessus,  $m_1$  et  $m_2$  qui sont différents, sont choisis dans la gamme allant de 1 à 1000, et p est un nombre entier allant de 2 à 300.

Dans cette formule, les motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné. Dans ce copolymère, les motifs peuvent être non seulement de structures lonqueurs différentes mais aussi de chimiques différentes, par exemple ayant des Y différents. Dans ce cas, le copolymère peut répondre à la formule :

$$-\left[C(0) - X - \left\{ \begin{array}{c} R^4 \\ 1 \\ SiO \\ R^6 \end{array} \right] - \begin{array}{c} R^5 \\ Si \\ m_1 \\ R^7 \end{array} - X - C(0) - NH - Y - NH \right] - \left[C(0) - X - \left\{ \begin{array}{c} R^4 \\ 1 \\ R^6 \end{array} \right] - \begin{array}{c} R^5 \\ 1 \\ R^7 \end{array} - X - C(0) - NH - Y^1 - NH \right]_p$$
(VII)

15

20

25

5

10

dans laquelle  $R^4$  à  $R^7$ , X, Y,  $m_1$ ,  $m_2$ , n et p ont les significations données ci-dessus et  $Y^1$  est différent de Y mais choisi parmi les groupes définis pour Y. Comme précédemment, les différents motifs peuvent être structurés pour former soit un copolymère bloc, soit un copolymère aléatoire, soit un copolymère alterné.

Dans ce premier mode de réalisation de l'invention, l'agent structurant peut être aussi constitué par un copolymère greffé. Ainsi, le polyamide à unités silicone peut être greffé et éventuellement réticulé par des chaînes silicones à groupes amides. De tels polymères peuvent être synthétisés avec des amines trifonctionnelles.

Dans ce cas, le copolymère peut comprendre au moins un motif de formule : .

$$\begin{bmatrix}
CO & X^1 & \begin{bmatrix} R^{14} \\ SiO \end{bmatrix} & Si \\ R^{15} & X^1 & CO \end{bmatrix} & NH & T & NH \\
\begin{bmatrix}
R^{16} \\ R^{16}\end{bmatrix} & R^{17} & SiO \end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{18} \\ SiO \end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{19} \\ SiO \end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{19} \\ SiO \end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{19} \\ R^{20}\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{19} \\ R^{20}\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R^{19} \\ R^{21} & R^{21}\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}
R$$

5

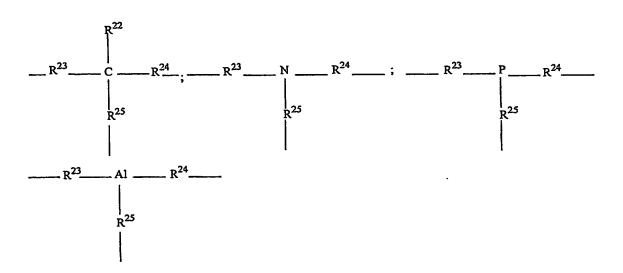
dans laquelle X1 et X2 qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (II), n est tel que défini dans la formule (II), Y et T sont tels que définis dans la formule (II),  $R^{14}$  à  $R^{21}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les  $R^4$  à  $R^7$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Dans la formule (VIII), on préfère que :

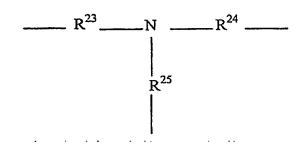
15 - p soit dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,

-  $R^{14}$  à  $R^{21}$  soient des groupes méthyle,

- T réponde à l'une des formules suivantes:



dans lesquelles R<sup>22</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour R<sup>4</sup> à R<sup>7</sup>, et R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> et R<sup>25</sup> sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :



10

en particulier avec  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  et  $R^{25}$  représentant  $-CH_2-CH_2-$ ,

-  $m_1$  et  $m_2$  soient dans la gamme de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,

15 -  $X^1$  et  $X^2$  représentent -  $(CH_2)_{10}$ -, et

- Y représente -CH2-.

Ces polyamides à motif silicone greffé de formule (VIII) peuvent être copolymérisés avec des polyamides-silicones de formule (III) pour former des copolymères blocs, des copolymères alternés ou des copolymères aléatoires. Le pourcentage en poids de motifs silicone greffé (VIII) dans le copolymère peut aller de 0,5 à 30% en poids.

5 Selon l'invention, comme on l'a νu précédemment, les unités siloxanes peuvent être dans la chaîne principale ou squelette du polymère, mais elles peuvent également être présentes dans des chaînes greffées ou pendantes. Dans la chaîne principale, les 10 unités siloxanes peuvent être sous forme de segments comme décrits ci-dessus. Dans les chaînes pendantes ou greffées, les unités siloxanes peuvent apparaître individuellement ou en segments.

Selon l'invention, les polyamides à base de 15 siloxanes préférés sont :

- les polyamides de formule (IV) où m est de 15 à 50 ;
- les polyamides de formule (IV) où m est de 30 à 500 ;
- les mélanges de deux ou plusieurs polyamides dans lesquels au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polyamide a une valeur de m dans la gamme de 30 à 50;
- des polymères de formule (VI) avec m<sub>1</sub>

  25 choisi dans la gamme de 15 à 50 et m<sub>2</sub> choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à m<sub>1</sub>

  représentant l à 99% en poids du poids total du polyamide et la partie correspondant à m<sub>2</sub> représentant l à 99% en poids du polyamide;
- des mélanges de polyamide de formule (IV) combinant

- 1) 80 à 99% en poids d'un polyamide où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et
- 2) 1 à 20% d'un polyamide où n est dans la gamme de 5 à 500, en particulier de 30 à 100 ;
- des mélanges de polyamide de formule (IV) combinant :
  - 1) 1 à 20 % en poids d'un polyamide, où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et
- 2) 80 à 99 % d'un polyamide, où n est dans 10 la gamme de 30 à 500, en particulier de 30 à 100 ;
  - des polyamides répondant à la formule (VII) où au moins l'un des Y et  $Y^1$  contient au moins un substituant hydroxyle ;
- des polyamides de formule (IV)

  15 synthétisés avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide;
  - des polyamides de formule (IV) où X représente  $(CH_2)_3$  ou  $(CH_2)_{10}$  ; et
- des polyamides de formule (IV) où les polyamides sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par

exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Selon l'invention, les extrémités des chaînes du polymère peuvent être terminées par :

- un groupe ester d'alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$  en introduisant en cours de synthèse un monoalcool en  $C_1$  en  $C_{50}$ ,

- un groupe amide d'alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$  en prenant comme stoppeur un monoacide si la silicone est  $\alpha$ ,  $\omega$ -diaminée, ou une monoamine si la silicone est  $\alpha$ ,  $\omega$ -diacide carboxylique.

Selon une variante đe réalisation de l'invention. utiliser onpeut un copolymère de polyamide silicone et de polyamide hydrocarboné, soit un copolymère comportant des motifs de formule (IV) ou (V) et des motifs polyamide hydrocarboné. Dans ce cas, les motifs polyamide-silicone peuvent être disposés aux extrémités du polyamide hydrocarboné.

F.55

e diri

:2

15 Des agents structurants à base de polyamide contenant des silicones peuvent être produits par amidation silylique de polyamides à base de dimère d'acide gras. Cette approche implique la réaction de sites acides libres existant sur un polyamide comme 20 sites terminaux, avec des oligosiloxanes-monoamine et/ou des oligosiloxanes-diamines (réaction d'amidation), ou alternativement avec des oligosiloxanes alcools ou des oligosiloxanes diols (réaction d'estérification). La réaction 25 d'estérification nécessite la présence de catalyseurs acides, comme il est connu dans la technique. Il est souhaitable que le polyamide ayant des sites acides libres, utilisés pour la réaction d'amidation d'estérification, ait un nombre relativement élevé de 30 terminaisons acides (par exemple des polyamides ayant des indices d'acide élevés, par exemple de 15 à 20).

5

Pour l'amidation des sites acides libres des polyamides hydrocarbonés, des siloxanes diamines avec 1 à 300, plus particulièrement 2 à 50, et mieux 2, 6, 9, 5, 12, 31 groupes 13,5, 23 ou siloxanes, peuvent être utilisés pour la réaction avec des polyamides hydrocarbonées à base de dimères d'acide gras. On préfère des siloxanes diamines ayant groupes siloxanes et les meilleurs résultats obtenus avec la siloxane-diamine ayant 13,5 groupes siloxane et des polyamides contenant des indices élevés de groupes terminaux acides carboxyliques.

Les réactions peuvent être effectuées dans le xylène pour extraire l'eau produite de la solution par distillation azéotropique, ou à des températures plus élevées (autour de 180 à 200°C) sans solvant. Typiquement, l'efficacité de l'amidation et les taux de réaction diminuent lorsque le siloxane diamine est plus c'est-à-dire lorsque le nombre de groupes siloxanes est plus élevé. Des sites amines libres peuvent être bloqués après la réaction d'amidation initiale des diaminosiloxanes en les faisant réagir avec soit un siloxane acide, soit un acide organique tel que l'acide benzoïque.

Pour l'estérification des sites acides 25 libres sur les polyamides, ceci peut être réalisé dans le xylène bouillant avec environ 1% en poids, par rapport au poids total des réactifs, d'acide paratoluènesulfonique comme catalyseur.

Ces réactions effectuées sur les groupes 30 acides carboxyliques terminaux du polyamide conduisent

5

10

15

à l'incorporation de motifs silicone seulement aux extrémités de la chaîne de polymère.

On peut aussi préparer un copolymère de polyamide-silicone, en utilisant un polyamide à groupes amines libres, par réaction d'amidation avec un siloxane contenant un groupe acide.

peut On encore préparer un agent structurant à base de copolymère entre un polyamide hydrocarboné ėt un polyamide siliconé, transamidation d'un polyamide ayant par exemple constituant éthylène-diamine, par une oligosiloxane-a,  $\omega$ -diamine, à température élevée (par exemple 200 à 300°C), pour effectuer une transamidation de sorte que le composant éthylène diamine du polyamide d'origine est remplacé par l'oligosiloxane diamine.

Le copolymère de polyamide hydrocarboné et de polyamide-silicone peut encore être un copolymère greffé comportant un squelette de polyamide hydrocarboné avec des groupes oligosiloxane pendants.

Ceci peut être obtenu par exemple :

- par hydrosilylation de liaisons insaturées dans des polyamides à base de dimères d'acides gras,
- par silylation des groupes amides d'un 25 polyamide, ou
  - par silylation de polyamides insaturés au moyen d'une oxydation, c'est-à-dire en oxydant les groupes insaturés en alcools ou diols, pour former des groupes hydroxyle que l'on fait réagir avec des acides siloxane carboxyliques ou des siloxanes-alcools. On peut aussi époxyder les sites oléfiniques des

5

10

15

3.0

50

polyamides insaturés puis faire réagir les groupes époxy avec des siloxanes-amines ou des siloxanes-alcools.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'agent structurant est constitué par un homopolymère ou copolymère comportant des groupes uréthane ou urée.

Comme précédemment, le polymère peut comporter des motifs polyorganosiloxanes contenant deux ou plusieurs groupes uréthanes et/ou urées, soit dans le squelette du polymère, soit sur des chaînes latérales ou comme groupes pendants.

Les polymères comportant au moins deux groupes uréthanes et/ou urées dans le squelette peuvent être des polymères comprenant au moins un motif répondant à la formule suivante (IX) :

$$\begin{bmatrix}
R^4 \\
Si \\
Si \\
O
\end{bmatrix}_{m} R^5 \\
X \\
U$$

$$C \\
NH$$

$$Y \\
NH$$

$$C \\
O$$

$$U \\
X$$

$$D$$

dans laquelle les R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (II), et U représente -O- ou -NH-, afin que :

25

5

10

15

corresponde à un groupe uréthane ou urée.

Dans cette formule (IX), Y peut être un groupe alkylène, en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, substitué éventuellement par un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{15}$  ou un groupe aryle en  $C_5$  à  $C_{10}$ . De préférence, on utilise un groupe -  $(CH_2)_6$ -.

Y représenter peut aussi un cycloaliphatique ou aromatique en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub> pouvant être substitué par un groupe alkyle en C1 à C15 ou un groupe aryle en C5 à C10, par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, 1e l'isophorone diisocyanate, đe les 2,4 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le 4,4'-biphénylène méthane. Généralement, on préfère que Y représente un radical alkylène en C1 à C40, linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en C4 à C12.

Y peut aussi représenter une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine. Dans ce cas, Y comprend plusieurs groupes uréthane ou urée dans la chaîne alkylène.

Il peut répondre à la formule (X) :

25

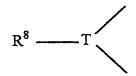
10

15

20

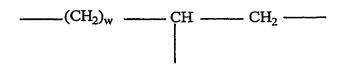
dans laquelle  $B^1$  est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et  $B^2$  est choisi parmi :

- les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaires ou ramifiés,
- les groupes cycloalkylène en  $C_5$  à  $C_{12}$ , éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,
- ullet les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en 10  $C_1$  à  $C_3$ , et
  - les groupes de formule :



dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et R<sup>8</sup> est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifiée.

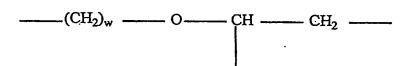
T peut représenter par exemple :



ou

25

20

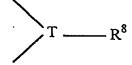


avec w étant un nombre entier allant de 1 à 10 et  $\mathbb{R}^8$  étant une chaîne polyorganosiloxane.

Lorsque Y est un groupe alkylène, en  $C_1$  en  $C_{40}$  linéaire ou ramifié, on préfère les groupes  $-(CH_2)_2$ - et  $-(CH_2)_6$ -.

Dans la formule donnée ci-dessus pour Y, d peut être un entier allant de 0 à 5, de préférence de 0 10 à 3, de préférence encore égal à 1 ou 2.

De préférence  $B^2$  est un groupe alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, en particulier  $-(CH_2)_2$ - ou  $-(CH_2)_6$ -, ou le groupe :



15

20

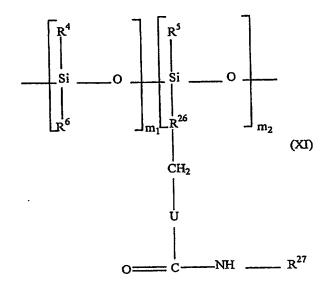
25

avec R8 étant une chaîne polyorganosiloxane.

Comme précédemment, le polymère constituant l'agent structurant peut être formé de motifs silicone uréthane et/ou silicone-urée de longueur et/ou de constitution différentes, et se présenter sous la forme de copolymères blocs, séquencés ou statistiques (aléatoires).

Selon l'invention, le silicone peut aussi comporter les groupes uréthane et/ou urée non plus dans le squelette mais en ramifications latérales.

Dans ce cas, le polymère peut comprendre au moins un motif de formule :



dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $m_1$  et  $m_2$  ont les significations données ci-dessus pour la formule (II),

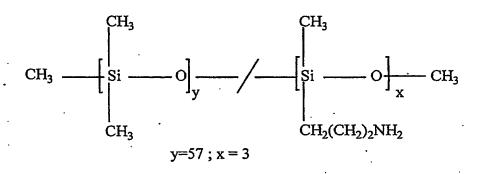
- U représente O ou NH,
- $R^{26}$  représente un groupe alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et
- $R^{27}$  est choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ .
- Les polymères comportant au moins un motif de formule (XI) contiennent des unités siloxanes et des être ils peuvent uréthanes, et urées ou groupes les utilisés comme agents structurants dans compositions de l'invention.
- Les polymères siloxanes peuvent avoir un seul groupe urée ou uréthane par ramification ou peuvent avoir des ramifications à deux groupes urée ou

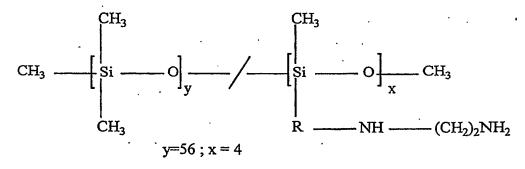
10

uréthane, ou encore contenir un mélange de ramifications à un groupe urée ou uréthane et de ramifications à deux groupes urée ou uréthane.

Ils peuvent être obtenus à partir de polysiloxanes ramifiés, comportant un ou deux groupes amino par ramification, en faisant réagir ces polysiloxanes avec des monoisocyanates.

A titre d'exemples de polymères de départ de ce type ayant des ramifications amino et diamino, on 10 peut citer les polymères répondant aux formules suivantes :





Dans ces formules, le symbole "/" indique que les segments peuvent être de longueurs différentes et dans un ordre aléatoire, et R représente un groupe aliphatique linéaire ayant de préférence 1 à 6 atomes de carbone et mieux encore 1 à 3 atomes de carbone.

De tels polymères à ramification peuvent être formés en faisant réagir un polymère siloxane, ayant au moins trois groupes amino par molécule de polymère, composé ayant un seul avec un monofonctionnel (par exemple un acide, un isocyanate ou isothiocyanate) faire réagir ce pour groupe monofonctionnel avec l'un des groupes amino et former groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Les groupes amino peuvent être sur des chaînes latérales s'étendant de la chaîne principale du polymère siloxane de sorte que les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont formés sur latérales, ou bien les groupes amino ces chaînes peuvent être aux extrémités de la chaîne principale de sorte que les groupes capables d'interaction hydrogène seront des groupes terminaux du polymère.

mode opératoire pour former Comme un polymère contenant des unités siloxanes et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, on peut citer la réaction d'une siloxane diamine dans un solvant siliconé diisocyanate de façon fournir directement un gel. La réaction peut exécutée dans un fluide siliconé, le produit résultant étant dissous dans le fluide siliconé, à température élevée, la température du système étant ensuite diminuée pour former le gel.

Les polymères préférés pour l'incorporation dans les compositions selon la présente invention, sont des copolymères siloxanes-urées qui sont linéaires et qui contiennent des groupes urées comme groupes

5

10

15

20

25

capables d'établir des interactions hydrogène dans le squelette du polymère.

A titre d'illustration d'un polysiloxane terminé par quatre groupes urées, on peut citer le polymère de formule :

$$H_3C \longrightarrow Si \longrightarrow O \longrightarrow \begin{cases} CH_3 & CH_3 \\ Si \longrightarrow O & Si \longrightarrow CH_3 \end{cases}$$

$$C_3H_6 & CH_3 & C_3H_6 \\ CO)N(Ph)H & CON(Ph)H \end{cases}$$

$$C(O)N(Ph)H \qquad C(O)N(Ph)H \qquad C($$

où Ph est un groupe phényle et n est un nombre de 0 à 300, en particulier de 0 à 100, par exemple de 50.

Ce polymère est obtenu par réaction du polysiloxane à groupes amino suivant :

$$H_3C$$
  $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_4$   $C_3H_6$   $CH_3$   $C_3H_6$   $CH_4$   $C_4$   $CH_4$   $CH_4$ 

(n-50)

15

10

avec l'isocyanate de phényle.

Les polymères de formule (IX) comportant des groupes urées ou uréthanes dans la chaîne du polymère siliconé peuvent être obtenus par réaction

entre un silicone à groupes terminaux  $\alpha, \omega\text{-NH}_2$  ou -OH, de formule :

5

10

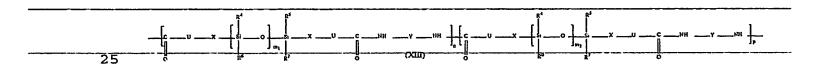
15

20

dans laquelle m,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et X sont tels que définis pour la formule (II), et un diisocyanate OCN-Y-NCO où Y a la signification donnée dans la formule (II); et éventuellement un coupleur diol ou diamine de formule  $H_2N-B^2-NH_2$  ou  $HO-B^2-OH$ , où  $B^2$  est tel que défini dans la formule (X).

Suivant les proportions stoechiométriques entre les deux réactifs, diisocyanate et coupleur, on pourra avoir pour Y la formule (X) avec d égale 0 où d égale 1 à 5.

Comme dans le cas des polyamides silicones de formule (III) ou (IV), on peut utiliser dans l'invention des polyuréthanes ou des polyurées silicones ayant des motifs de longueur et de structure différentes, en particulier des motifs de longueurs différentes par le nombre d'unités silicones. Dans ce cas, le copolymère peut répondre par exemple à la formule :



dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , X, Y et U sont tels que définis pour la formule (IX) et  $m_1$ ,  $m_2$ , n et p sont tels que définis pour la formule (VI).

On peut obtenir également des polyuréthanes ou polyurées silicones ramifiés en utilisant à la place du diisocyanate OCN-Y-NCO, un triisocyanate de formule:

10

15

5

On obtient ainsi une polyuréthane ou polyurée silicone ayant des ramifications comportant une chaîne organosiloxane avec des groupes capables d'établir des interactions hydrogène. Un tel polymère comprend par exemple un motif répondant à la formule :

(XIV)

dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la formule (II), n est tel que défini dans la formule (II), Y et T sont tels que définis dans la formule (II),  $R^{14}$  à  $R^{21}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les  $R^4$  à  $R^7$ ,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

Comme dans le cas des polyamides, ce copolymère peut comporter aussi des motifs polyuréthanes silicones sans ramification.

Dans ce second mode de réalisation de 15 l'invention, les polyurées et les polyuréthanes à base de siloxanes préférés sont :

- les polymères de formule (IX) où m est de 15 à 50 ;
  - les polymères de formule (IX) où m est de

- les mélanges de deux ou plusieurs polymères dans lesquels au moins un polymère a une

5

valeur de m dans la gamme de 15 à 50 et au moins un polymère a une valeur de m dans la gamme de 30 à 50 ;

- des polymères de formule (XIII) avec  $m_1$  choisi dans la gamme de 15 à 50 et  $m_2$  choisi dans la gamme de 30 à 500 avec la partie correspondant à  $m_1$  représentant 1 à 99% en poids du poids total du polymère et la partie correspondant à  $m_2$  représentant 1 à 99% en poids du polymère ;
- des mélanges de polymère de formule (IX)
  10 combinant:
  - 80 à 99% en poids d'un polymère où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6, et
  - 2) 1 à 20% d'un polymère où n est dans la gamme de 30 à 500, en particulier de 30 à 100 ;

. 2

Ξī

<u>.</u>

....

...

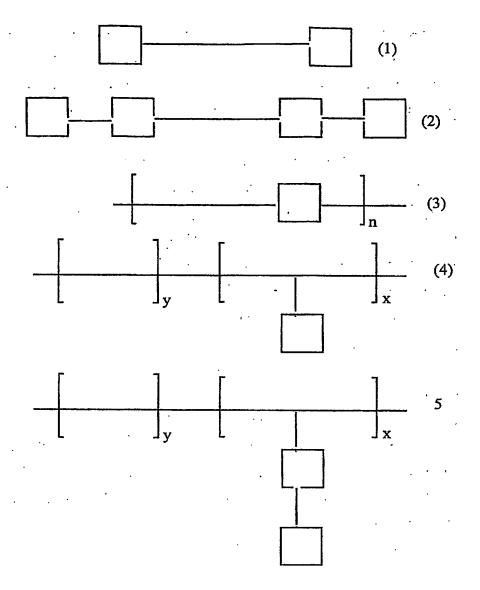
- des mélanges de polymère de formule (IX) combinant :
  - 1) 1 à 20 % en poids d'un polymère où n est égal à 2 à 10, en particulier 3 à 6 ; et
- 2) 80 à 99 % d'un polymère où n est dans la 20 gamme de 30 à 500, en particulier de 30 à 100 ;
  - des copolymères comprenant deux motifs de formule (IX) où au moins l'un des Y contient au moins un substituant hydroxyle ;
- des polymères de formule (IX) synthétisés
   avec au moins une partie d'un diacide activé (chlorure, dianhydride ou diester de diacide) au lieu du diacide;
  - des polymères de formule (IX) où X représente  $(CH_2)_{3}$  ou  $(CH_2)_{10}$  ; et
- des polymères de formule (IX) où les 30 polymères sont terminés par une chaîne monofonctionnelle choisie dans le groupe constitué des

amines monofonctionnelles, des acides monofonctionnels, des alcools monofonctionnels, incluant les acides gras, les alcools gras et les amines grasses, tels que par exemple l'octylamine, l'octanol, l'acide stéarique et l'alcool stéarylique.

Comme dans le cas des polyamides, on peut copolymères de dans 1'invention des utiliser silicone et de de polyurée--ou polyuréthane polyuréthane ou polyurée hydrocarboné en réalisant la réaction de synthèse du polymère en présence d'une séquence  $\alpha$ ,  $\omega$ -difonctionnelle de nature non silicone, un polyéther ou exemple un polyester, polyoléfine.

Comme on l'a vu précédemment, les agents structurants constitués par des homopolymères ou copolymères de l'invention peuvent avoir des motifs siloxanes dans la chaîne principale du polymère et des groupes capables d'établir des interactions hydrogène, soit dans la chaîne principale du polymère ou aux extrémités de celle-ci, soit sur des chaînes latérales ou ramifications de la chaîne principale. Ceci peut correspondre aux cinq dispositions suivantes :

5



dans lesquelles, la ligne continue est la chaîne principale du polymère siloxane et les carrés représentent les groupes capables d'établir des interactions hydrogène.

Dans le cas (1), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés aux extrémités de la chaîne principale. Dans le cas (2), deux groupes capables d'établir des interactions

hydrogène, sont disposés à chacune des extrémités de la chaîne principale.

Dans le cas (3), les groupes capables d'établir des interactions hydrogène sont disposés à l'intérieur de la chaîne principale dans des motifs répétitifs.

(5), il s'aqit de (4) et les cas Dans capables copolymères dans lesquels les groupes d'établir des interactions hydrogène sont disposés sur ramifications de la chaîne principale première série de motifs qui sont copolymérisés avec des motifs ne comportant pas de groupes d'établir des interactions hydrogène. Les valeurs n, x le polymère présente les telles que sont propriétés voulues en tant qu'agent structurant de phases grasses à base d'huile siliconée.

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide contenant au moins une huile ester est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs des polymères mentionnés ci-dessus.

A titre d'exemples de polymères utilisables, on peut citer les polyamides siliconés, obtenus conformément aux exemples 1 à 3 du document US-A-5 981 680.

25 Les polymères et copolymères structurants composition utilisés de l'invention ont dans la avantageusement une température de ramollissement de 190°C. De préférence, ils présentent température de ramollissement allant de 70 à 130°C et 80°C à 105°C. Cette température de 30 mieux de ramollissement est plus basse que celle des autres

10

15

polymères structurants connus, ce qui facilite la mise oeuvre des polymères décrits ci-dessus, l'emploi d'huiles volatiles et limite les détériorations de la phase grasse liquide.

Ils présentent une bonne solubilité dans les huiles siliconées et les huiles esters conduisent à des compositions macroscopiquement homogènes. De préférence, ils ont une masse moléculaire moyenne de 500 à 200 000, par exemple de 1 000 à 100 000, de préférence de 2 000 à 30 000.

Les quantités de la (ou des) huiles ester(s) (esters « court(s) ») et du (ou des) polymère(s) structurant(s) peuvent être choisies selon texture ou dureté souhaitée et la stabilité souhaitée des compositions et · en fonction l'application spécifique envisagée. Les quantités respectives du (au moins un) polymère structurant et de la (ou des) ester(s) court(s) peuvent être telles qu'un solide désintégrable qui ne s'écoule pas sous l'effet de son propre poids soit obtenu.

. .

Selon l'invention. la composition préférence une dureté allant de 20 à 2 000 gf et mieux de 20 à 900 gf, notamment de 20 à 600 gf et par exemple de 150 à 450 gf. Cette dureté peut être mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-TXT2i de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 25 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au 30 centre de cinq échantillons de ladite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon

5

10

15

20

composition à une pré-vitesse de 2 mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2 mm/s, le déplacement total étant de 1 mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum. L'erreur de mesure est de + 50 gf.

La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 12,7 mm de diamètre et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100 mm/minute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en grammeforce) nécessaire pour couper un stick dans ces dureté méthode la conditions. Selon cette composition en stick selon l'invention va de 30 300 gf, de préférence de 30 à 250 gf et par exemple de 30 à 200 gf, mieux de 30 à 180 gf, lorsque le diamètre du stick est égal à 12,7 mm.

La dureté de la composition selon

l'invention est telle que la composition est autoportée

et peut se déliter aisément pour former un dépôt

satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec

cette dureté, la composition de l'invention résiste

bien aux chocs.

Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable.

Les taux respectifs d'huile ester et de 30 polymère siliconé sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière

5

10

envisagée. Les quantités respectives de polymère et d'huile ester doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'une composition autoportée, par exemple, sous forme d'un stick délitable. En pratique, la quantité de polymère (en matière active) représente de 0,5 à 80% du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.

Généralement, le rapport massique polymère siliconé/huile ester est situé dans la gamme allant de 0,01 à 0,8, de préférence de 0,05 à 0,5, de préférence encore de 0,1 à 0,5.

Le polymère siliconé structurant représente de préférence 5 à 30 % en poids de la composition, de préférence encore de 0,5 à 30% en poids, mieux de 1 à 30% en poids.

1

U.S.

-:-

## Autres additifs

La composition de l'invention peut 20 comprendre, en outre, tout ingrédient usuellement utilisé dans le domaine concerné.

Bien entendu, l'homme du métier veillera à choisir les éventuels ingrédients complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas altérées par l'adjonction envisagée.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin transparente ou translucide, éventuellement teintée, des matières kératiniques comme

5

15

la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire, de démaquillant sous forme de stick ou sous forme coulée. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut en 10 particulier se présenter sous la forme d'un gel rigide transparent ou translucide, notamment sous la forme d'un stick anhydre transparent.

de l'invention composition peut Lа également se présenter sous la forme d'un produit transparent ou translucide coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon, présentant éventuellement des propriétés de soin traitement; de maquillage des phanères comme ongles, les cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon.

Bien entendu, la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieuphysiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres

5

15

20

25

d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

l'invention, la Selon composition contenir de plus une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le(s) huile(s), puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire. On ajoute alors, sous agitation, les matières colorantes, et/ou les particules solides et additifs. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

Œ

L'invention a également pour composition solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment ou colorant en quantité suffisante maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une ester choisie parmi huile les esters des monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou 30 copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids

5

10

15

20

allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biquanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée 15 partiellement ou totalement d'huile(s) ester(s),

et le pigment, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

Cette composition de maquillage est de 20 préférence autoportée.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.

L'invention a encore pour objet un stick transparent ou translucide de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse continue liquide

5

10

25

comprenant une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organisoloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

- 7

بنياني. مناسخي

بنين

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) ester(s) et le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

L'invention concerne un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'invention.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

5

20

25

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir
   des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température 10 ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la physiologiquement composition fabrication d'une acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant une huile ester choisie parmi les esters des monocarboxyliques les monoalcools acides avec polyalcools, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) esters ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté transparent et/ou translucide de dureté allant de 20 à 2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 qf.

pour objet L'invention encore а continue l'utilisation d'une phase grasse liquide 25 comprenant au moins une huile ester choisie parmi les monocarboxyliques les acides avec esters des monoalcools et polyalcools, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère moléculaire (homopolymère ou copolymère) de masse 30

15

moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, transparente ou translucide et/ou sans transfert et/ou non-collante.

20 L'invention a. encore pour l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000. comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

 au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes
 30 ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate,

5

urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté transparent ou translucide.

L'invention concerne encore l'utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des les monoalcools et acides monocarboxyliques avec structurée essentiellement une polyalcools, par quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biquanidino, et leurs combinaisons,

5

10

15

20

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C dans une composition cosmétique, transparente ou translucide, ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable transparente ou translucide, comme agent améliorant le non-transfert de la composition et/ou diminuant le collant de la composition.

L'invention a trait également à l'utilisation d'au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec monoalcools et polyalcools, dans la phase grasse liquide continue d'une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, ladite phase grasse étant structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

au moins un groupe polyorganosiloxane,
 constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une
 chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

5

10

. .15

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, pour conférer des propriétés de transparence ou de translucidité à ladite composition et/ou à un dépôt de ladite composition sur les matières kératiniques.

Selon une caractéristique avantageuse de ces utilisations, la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

L'invention a trait enfin à un procédé cosmétique pour diminuer le transfert et/ou le collant d'une composition cosmétique transparente translucide contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec monoalcools et polyalcools, consistant à structurer ladite phase grasse par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

5

10

15

20

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) ester(s).

L'invention va maintenant être décrite en aux exemples suivants, donnés référence illustratif et non limitatif.

# Exemple 1

1.0

15

Dans cet exemple, on réalise l'étude de la structuration de différentes huiles - parmi lesquelles se trouvent les huiles esters ou « esters courts », mis en œuvre selon l'invention - par un polyamide siliconé PASi de degré de polymérisation 15 (DP15) tel que celui de l'exemple 3 du brevet US-5 981 680.

`~~.

TÉI.

- 12

. ==

structuration est étudiée pour concentrations en polyamide siliconé de 10 et 25 %.

Le mode opératoire consiste à chauffer dans : 20 . un poëlon, à une température de 100 à 105°C ou 110°C, un mélange de x % (avec x = 10 ou 25) de polyamide siliconé et de l'huile à étudier, à couler le mélange fondu dans un pot Volga 30 mL, et à observer, après 25 retour à froid, l'aspect du système coulé.

caractéristiques des compositions Les étudiées et les observations réalisées sont rassemblées dans le tableau I suivant :

# Tableau I

	Concentration en PASi		
Huile	10 %	25 %	
Parleam	Liquide trouble	Système	
		Déphasé trouble	
Octyldodecanol	Gel translucide	Stick opaque	
Silicone	Liquide opaque	Stick opaque	
Phénylée			
Isononyl	Gel transparent/	Stick transparent	
Isonanoate	translucide	incolore	
Diisostearyl	Gel mou trouble	Stick opaque	
Malate			
Isododecane	Liquide	Gel trouble,	
	Légèrement	voire opaque	
	trouble		
	non homogène		
Cyclopentasiloxane	Gel opaque	Gel dur opaque	
Tridecyl	Gel opaque	Gel opaque	
trimellitate			
Caprylique/	Liquide opaque	Gel opaque	
caprique			
triglycéride			

Pour les deux concentrations mises en 5 œuvre, on observe que les polyamides siliconés conduisent, après introduction dans les différentes huiles et chauffage, à une structuration de la plupart des huiles, c'est-à-dire à la formation dans ceux-ci de gels ou de solides coulés, comme des sticks. Les observations réalisées et consignées dans le tableau 1 mettent clairement en évidence que parmi toutes les huiles testées, seul, l'isononyl isononanoate, qui est une huile ester (ester « court »), conforme à l'invention, permet d'obtenir non seulement des systèmes structurés, sous la forme de gels ou sticks, mais aussi des systèmes présentant de la transparence ou de la translucidité telles que définies selon la présente invention, et ce pour les différentes concentrations en polyamide siliconé étudiées.

## Exemple 2

Dans cet exemple, on étudie la structuration de l'isononyl isononanoate qui est une huile ester conforme à l'invention, en utilisant un polyamide siliconé analogue à celui de l'exemple 1, mais dont le degré de polymérisation est plus élevé, à 20 savoir de 30, 45, 75 ou 100.

Le mode opératoire utilisé est le même que celui de l'exemple 1, c'est-à-dire que l'on mélange des polymères de degrés de polymérisation variable à des concentrations de 10 % à 25 % et de l'isononyl isononanoate, on les chauffe et on les coule dans un pot et on observe l'aspect du système coulé après retour à froid.

Les caractéristiques des systèmes étudiés et les observations réalisées sont rassemblées dans le 30 tableau II suivant :

Tableau II

	10 %	25 %
DP15	Gel transparent/	Stick
	Translucide	transparent/
	Incolore	Translucide
		Incolore
DP30	Gel transparent	Stick
	Incolore	transparent/
		Translucide
		Incolore
DP45	Gel transparent	Stick
	Incolore	transparent/
		Translucide
		Incolore
DP75	Gel transparent	Stick
	Incolore	transparent/
		Translucide
		Incolore
DP100	Gel transparent	Gel dur
	incolore	transparent/
		Translucide
		Incolore

Le tableau II montre que le caractère structurant et la transparence ou la translucidité (telles que définies selon la présente invention) ne sont pas perdus lorsqu'on utilise un polyamide structuré de degré de polymérisation plus élevé.

Les exemples ci-dessus démontrent que 10 l'utilisation, conformément à l'invention, d'une huile

de type isononyl isononanoate permet d'obtenir des systèmes structurés à base de polyamides siliconés de degré de polymérisation variable, seuls ou en mélanges, qui présentent un aspect translucide ou transparent.

5

10

15

20

## Exemple 3

Dans cet exemple, on prépare une formule très simple, qui conduit à un système solide transparent pouvant être présenté en pot, voire en stick, et qui peut être coloré par des colorants, des nacres, des paillettes, ou des pigments.

La composition est préparée à partir des constituants ci-après, en suivant le mode opératoire de l'exemple 1 :

- polyamide siliconé de DP15 20 %

- isononyl isononanoate qsq 100

La composition coulee obtenue en forme de « stick », sans agent de coloration, est transparente au sens de la présente invention et incolore.

### Exemple 4

Dans cet exemple, afin de démontrer le caractère non-collant et ne transférant pas au contact de la formulation selon l'invention de l'exemple 3, on réalise un stick selon l'invention de composition identique, mais en introduisant de la couleur de façon concentrée, ce qui masque la transparence, mais permet de mettre en évidence le transfert à la pression éventuel.

La composition est préparée à partir des constituants ci-après, suivant le mode opératoire de l'exemple 1 :

- polyamide siliconé de DP15 20 %

- isononyl isononanoate qsq 100

- pigment 8,66 %

La composition appliquée, par exemple, sur la main est non collante. Lorsque l'on touche le dépôt avec le doigt, par exemple, en exerçant une pression, on ne retire pas de couleur par contact, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de couleur transférée sur le doigt une fois le contact terminé.

démontre pour que une Cet exemple composition légèrement colorée, avec des colorants, par 15 l'invention, est grâce à exemple, il. possible, même temps d'obtenir la transparence en que non-collant et l'absence de transfert au contact.

# REFERENCES .

		[1] EP-A	<u>-1 068 85</u>	6	· · · · ·		
•		[2] WO-A	-01/97758				
5	. •	[3] WO-A	-97 36573	· · ·			
		[4] US-	A-5 874 0	69			
		[5] US-A	5 919 44	1	•		
•		[6] US-A	-6 051 21	.6			
•		[7] WO-A	-02/17870	ı			
10		[8] WO-A	-02/17871			. •	·
		[9] EP-A	<b>1-1 177</b> . 78	4 .			
		[10] FR-	A-2 817 7	40			1.7
		[11] FR-	A-2 817 7	39			7
•	•	[12] US-A	-5 981 68	0			- 🛵
15		· [13] · WO-	A-99/0647	3 .	.*		1
		[14] US-	A-6 353 0	76.	·		il. I

#### REVENDICATIONS

 Composition cosmétique transparente ou translucide et/ou susceptible de donner un dépôt transparent ou translucide, de soin et/ou de maquillage, comprenant :

une phase grasse liquide comprenant moins une huile ester choisie parmi les esters des monocarboxyliques les monoalcools avec moins un polymère structurée par au polyalcools, copolymère) de structurant (homopolymère ou moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane,
15 constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la
chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, et

la phase grasse liquide et le polymère structurant formant un milieu physiologiquement acceptable.

2. Composition transparente ou translucide selon la revendication 1. dans laquelle ledit ester

30 répond à la formule (I) suivante :

10

R1-CO-O-R2 (I)

où R<sub>1</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 7 à 19 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, éventuellement substitué ;

R<sub>2</sub> représente un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 30 atomes de carbone et mieux de 3 à 20 atomes de carbone, comprenant éventuellement une ou plusieurs double liaisons éthyléniques, et éventuellement substitué.

75

1

. 164

1

- 3. Composition selon la revendication 2, 15 dans laquelle dans la formule (I), R1 représente le 🎎 d'un acide gras, de préférence supérieur, linéaire ou de préférence ramifié, comprenant de 1 à 40 et mieux de 7 à 19 atomes de carbone et R2 représente une chaîne hydrocarbonée linéaire ou de préférence .20 ramifiée, contenant de 1 à 40, de préférence de 3 à 30, et mieux de 3 à 20 atomes de carbone.
  - 4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle dans la formule (I), R1 est un groupe dérivé d'un acide gras choisi dans le groupe constitué des acides acétique, propionique, butyrique, caproïque, caprylique, pélargonique, caprique, undécanoïque, laurique, myristique, palmitique, stéarique, isostéarique, arachidique, béhénique, oléique, linolénique, linoléique, éléostéarique, arachidonique, érucique, et de leurs mélanges.

25

- 5. Composition selon la revendication 2, dans laquelle dans la formule (I), R1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, non substitué, éventuellement une ou plusieurs doubles comprenant liaisons éthyléniques, de 1 à 40 atomes de carbone, de de carbone; de 7 à 19 atomes représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié non substitué comprenant éventuellement une ou plusieurs doubles liaisons éthyléniques, de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 3 à 30 et mieux de 3 à 20 atomes de carbone.
  - 6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle dans la formule (I),  $R_1$  est un groupe alkyle ramifié, non substitué, de 4 à 14 atomes de carbone, de préférence de 8 à 10 atomes de carbone, et  $R_2$  est un groupe alkyle ramifié non substitué de 5 à 15 atomes de carbone, de préférence de 9 à 11 atomes de carbone.
- 7. Composition selon l'une quelconque des 20 revendications 2 à 6, dans laquelle dans la formule (I),  $R_1$ -CO- et  $R_2$  ont le même nombre d'atomes de carbone et dérivent du même radical.
- 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, dans laquelle dans la formule (I) le nombre total d'atomes de carbone des groupes  $R_1$  et  $R_2$  est supérieur ou égal à 9.
  - 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 2 à 8, dans laquelle l'huile ester est choisie-parmi les composés suivants :
- 30 l'isononanoate d'isononyle,
  - l'octanoate de cétostéaryle,

5

10

- le myristate d'isopropyle,
- le palmitate d'éthyl-2-hexyle,
- le stéarate d'octyl 2-dodécyle,
- l'érucate d'octyl 2-dodécyle,
- l'isostéarate d'isostéaryle.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse comprend de 0,5 à 100 % en poids, de préférence de 1 à 80 %, de préférence encore de 2 à 50 % et mieux de 2 à 40 % de la ou des huiles ester(s).
- 11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle la phase grasse contient, en tant qu'huiles, uniquement des huiles esters à l'exclusion de toute autre huile.
- 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel la phase grasse ne contient qu'une seule huile ester qui est, de préférence, l'isononanoate d'isononyle, de préférence à une teneur de 100 % en poids.
- 13. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 et 12, dans laquelle la phase grasse liquide comprend, en outre, au moins une huile siliconée.
- 14. Composition selon la revendication 13, 25 dans laquelle la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile.
  - 15. Composition selon la revendication 14, dans lequel la phase grasse liquide comprend au moins une huile siliconée volatile et au moins une huile non siliconée volatile.

5

10

- Composition selon la revendication 14 ou 15, dans laquelle l'huile siliconée volatile a un 40°C supérieur à et point éclair égal ou la température de avantageusement supérieur à ramollissement du polymère structurant.
- 17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans laquelle l'huile siliconée volatile est choisie dans le groupe constitué par les composés suivants: l'octyltriméthicone, l'hexyltriméthicone, le décaméthyl cyclopentasiloxane
- 10 l'octaméthyl cyclotétratasiloxane D4, l'heptaméthyl dodécaméthyl cyclohexasiloxane D6, octyltrisiloxane, le décaméthyl tétrasiloxane, dodécaméthyl pentasiloxane, le polydiméthylsiloxane de polydiméthylsiloxane de 2 cSt, 15 1,5 cSt, le polyméthylsiloxane de 3 cSt, le polydiméthylsiloxane de

5 cSt, et leurs mélanges.

- 18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, dans laquelle l'huile volatile présente un point éclair de 40 à 135°C.
  - 19. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, dans laquelle la phase grasse liquide comprend, en outre, une huile siliconée non volatile.
- 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 19, dans laquelle la phase grasse liquide contient au moins 1 % et mieux encore au moins 5 % en poids, par exemple de 10 à 90 % en poids d'huile(s) siliconée(s).
- 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, dans laquelle l'huile volatile

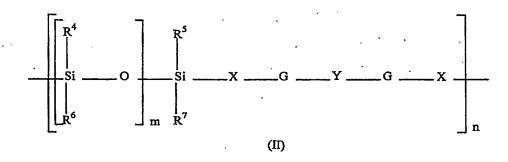
5

représente de 3 à 89,4%, de préférence de 5 à 60 %, par exemple de 5 à 10 %, du poids total de la composition.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre des particules solides choisies parmi les charges, les pigments nacrés ou non, et leurs mélanges, dans une quantité telle que la composition reste transparente ou translucide.

23. Composition selon la revendication 22, dans laquelle les particules sont des pigments choisis parmi les oxydes de zinc, les oxydes de fer, les oxydes de titane et leurs mélanges.

24. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère structurant comprend au moins un motif répondant à la formule :



20

15

5

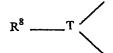
dans laquelle :

1)  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  et  $R^7$ , identiques ou différents, représentent un groupe choisi parmi :

- les groupes hydrocarbonés, linéaires, ramifiés ou cycliques, en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, saturés ou 25 insaturés, pouvant contenir dans leur chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et

pouvant être substitués en partie ou totalement par des atomes de fluor,

- les groupes aryles en  $C_6$  à  $C_{10}$ , éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_4$ ,
- les chaînes polyorganosiloxanes contenant ou non un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote,
- 2) les X, identiques ou différents, 10 représentent un groupe alkylène di-yle, linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub> à C<sub>30</sub>, pouvant contenir dans sa chaîne un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou d'azote,
- 3) Y est un groupe divalent alkylène linéaire ou ramifié, arylène, cycloalkylène, 15 alkylarylène ou arylalkylène, saturé ou insaturé, en C1 à  $C_{50}$ , pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote, et/ou porter comme substituant l'un des atomes ou groupes d'atomes suivants: fluor, hydroxy, cycloalkyle en C3 à C8, 20 aryle en C<sub>5</sub> à C<sub>10</sub>, phényle alkyle en C<sub>1</sub> à C40, éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyle en C1 à C3, hydroxyalkyle en C1 à C3 et amino alkyle en C1 à  $C_6$ , ou
- 4) Y représente un groupe répondant à la 25 formule :



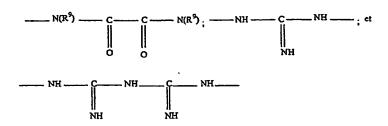
\_dans\_laquelle\_\_\_\_\_

- T représente un groupe hydrocarboné trivalent ou tétravalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en  $C_3$  à  $C_{24}$  éventuellement substitué par une chaîne polyorganosiloxane, et pouvant contenir un ou plusieurs atomes choisis parmi O, N et S, ou T représente un atome trivalent choisi parmi N, P et Al, et

- R<sup>8</sup> représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifié, ou une chaîne polyorganosiloxane, pouvant comporter un ou plusieurs groupes ester, amide, uréthane, thiocarbamate, urée, thiourée et/ou sulfonamide qui peut être lié ou non à une autre chaîne du polymère,

5) les G, identiques ou différents, 15 représentent les groupes divalents choisis parmi :

5



où  $R^9$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, en  $C_1$  à  $C_{20}$ , à condition qu'au moins 50% des  $R^9$  du polymère représente un atome d'hydrogène et qu'au moins deux des groupes G du polymère soient un autre groupe que :

10

5

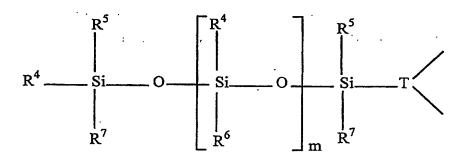
- 6) n est un nombre entier allant de 2 à 500, de préférence de 2 à 200, et m est un nombre entier allant de 1 à 1000, de préférence de 1 à 700 et mieux encore de 6 à 200.
- 25. Composition selon la revendication 24, dans laquelle Y représente un groupe choisi parmi :
  - a) les groupes alkylène linéaires en  $C_1$  à  $C_{20}$ , de préférence en  $C_1$  à  $C_{10}$ ,
- b) les groupes alkylène ramifiés pouvant  $20 \quad \text{comporter des cycles et des insaturations non } \\ \text{conjuguées, en $C_{30}$ à $C_{56}$,}$ 
  - c) les groupes cycloalkylène en C5-C6,
  - d) les groupes phénylène éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à

25 C<sub>40</sub>,

e) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant de 1 à 5 groupes amides,

f) les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{20}$ , comportant un ou plusieurs substituants, choisis parmi les groupes hydroxyle, cycloalcane en  $C_3$  à  $C_8$ , hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_3$  et alkylamines en  $C_1$  à  $C_6$ , et

g) les chaînes polyorganosiloxane de formule :

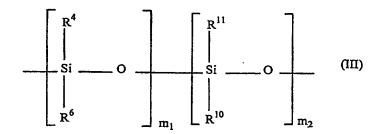


10

5

dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , T et m sont tels que définis ci-dessus dans la revendication 24.

26. Composition selon l'une quelconque des 15 revendications 1 à 23, dans laquelle le polymère structurant comprend au moins un motif répondant à la formule (III) :



dans laquelle

-  $R^4$  et  $R^6$ , identiques ou différents, sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II) dans la revendication 24,

- R<sup>10</sup> représente un groupe tel que défini ci-dessus pour R<sup>4</sup> et R<sup>6</sup>, ou représente le groupe de formule -X-G-R<sup>12</sup> dans laquelle X et G sont tels que définis ci-dessus pour la formule (II) dans la revendication 24, et R<sup>12</sup> représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné, linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé, en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub> comportant éventuellement dans sa chaîne un ou plusieurs atomes choisis parmi O, S et N, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes de fluor et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyle, ou un groupe phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,

-  $R^{11}$  représente le groupe de formule -X-G- $R^{12}$  dans laquelle X, G et  $R^{12}$  sont tels que définis ci-dessus,

-  $m_1$  est un nombre entier allant de 1 à 998,

20 et

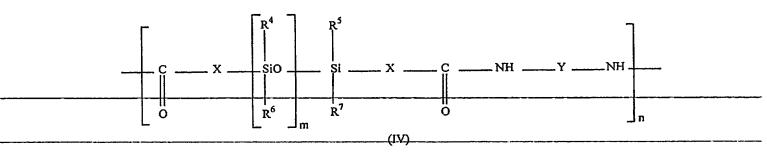
5

10

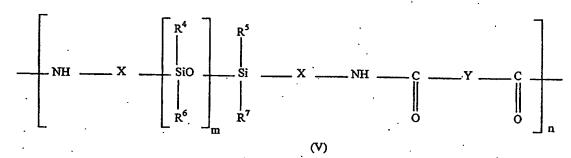
15

-  $m_2$  est un nombre entier allant de 2 à 500.

27. Composition selon la revendication 24, dans laquelle le polymère comprend au moins un motif de formule (IV) ou (V):



ou



dans lesquelles  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , X, Y, m et n sont tels que définis dans la revendication 24.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 et 27, dans laquelle X et/ou Y représentent un groupe alkylène contenant dans sa partie alkylène au moins l'un des éléments suivants :

10 1°) 1 à 5 groupes amides, urée, uréthane, ou carbamate,

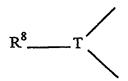
2°) un groupe cycloalkyle en  $C_5$  ou  $C_6$ , et

 $3^{\circ}$ ) un groupe phénylène éventuellement substitué par 1 à 3 groupes alkyles identiques ou différents en  $C_1$  à  $C_3$ , et/ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué de :

- un groupe hydroxy,
- un groupe cycloalkyle en  $C_3$  à  $C_8$ ,
- un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_{40}$ ,
- 20 un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ ,
  - un groupe hydroxyalkyle en  $C_1$  à  $C_3$ , et
    - un groupe aminoalkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>.
- 29. Composition selon l'une quelconque des 25 revendications 24 à 27, dans laquelle Y représente :

SP 22327 PA

5



où R<sup>8</sup> représente une chaîne polyorganosiloxane, et T représente un groupe de 5 formule :

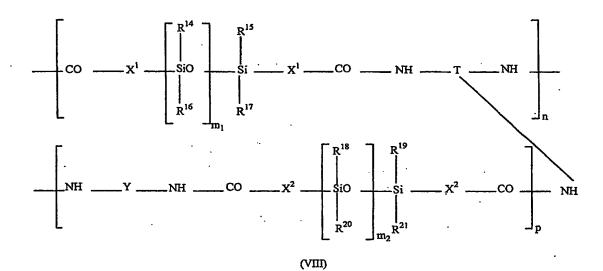
$$C = (CH_2)_a = (CH_2)_b = (CH_2)_b = (CH_2)_a = (CH_2)_b = (CH_2)_c = (CH_2)_c$$

dans lesquelles a, b et c sont indépendamment des nombres entiers allant de 1 à 10, et R<sup>13</sup> est un atome d'hydrogène ou un groupe tel que ceux définis pour R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup>, dans la revendication 24.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 27, dans laquelle R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> et R<sup>7</sup> représentent, indépendamment, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub>, linéaire ou ramifié, de préférence un groupe CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> ou isopropyle, une chaîne polyorganosiloxane ou un groupe phényle éventuellement substitué par un à trois groupes méthyle ou éthyle.

31. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle le polymère structurant comprend au moins un motif de formule :

15



dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la revendication 24, n, Y et T sont tels que définis dans la revendication 24,  $R^{14}$  à  $R^{21}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les  $R^4$  à  $R^7$  de la revendication 24,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

32. Composition selon la revendication 31, dans laquelle:

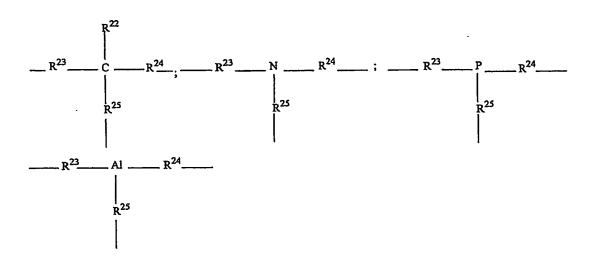
- p est dans la gamme de 1 à 25, mieux encore de 1 à 7,

-  $R^{14}$  à  $R^{21}$  sont des groupes méthyle,

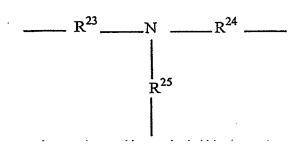
- T répond à l'une des formules suivantes :

SP 22327 PA

10



dans lesquelles  $R^{22}$  est un atome d'hydrogène ou un groupe choisi parmi les groupes définis pour  $R^4$  à  $R^7$ , et  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  et  $R^{25}$  sont indépendamment des groupes alkylène, linéaires ou ramifiés, de préférence encore, à la formule :



10

15

en particulier avec  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  et  $R^{25}$  représentant  $-CH_2-CH_2-$ ,

-  $m_1$  et  $m_2$  sont dans la gamme de 15 à 500, et mieux encore de 15 à 45,

-  $X^1$  et  $X^2$  représentent -  $(CH_2)_{10}$ -, et

- Y représente -CH<sub>2</sub>-.

33. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle le polymère

structurant comprend au moins un motif répondant à la formule suivante :

5

dans laquelle les R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, X, Y, m et n ont les significations données ci-dessus pour la formule (II) dans la revendication 19, et U représente -0- ou -NH-, ou

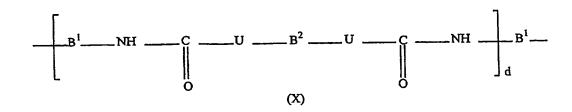
10

15

Y représente un groupe cycloaliphatique ou aromatique en  $C_5$  à  $C_{12}$  pouvant être substitué par un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{15}$  ou un groupe aryle en  $C_5$  à  $C_{10}$ , par exemple un radical choisi parmi le radical méthylène-4-4-biscyclohexyle, le radical dérivé de l'isophorone diisocyanate, les 2,4 et 2,6-tolylènes, le 1,5-naphtylène, le p-phénylène et le 4,4'-biphénylène méthane, ou Y représente un radical alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaire ou ramifié, ou un radical cycloalkylène en  $C_4$  à  $C_{12}$ , ou

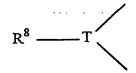
20

Y représente une séquence polyuréthane ou polyurée correspondant à la condensation de plusieurs molécules de diisocyanate avec une ou plusieurs molécules de coupleurs du type diol ou diamine, répondant à la formule :



dans laquelle  $B^1$  est un groupe choisi parmi les groupes donnés ci-dessus pour Y, U est -O- ou -NH-, et  $B^2$  est choisi parmi :

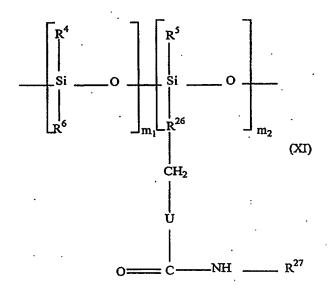
- ullet les groupes alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , linéaires ou ramifiés,
- les groupes cycloalkylène en C<sub>5</sub> à C<sub>12</sub>, éventuellement porteurs de substituants alkyle, par exemple un à trois groupes méthyle ou éthyle, ou alkylène, par exemple le radical du diol : cyclohexane diméthanol,
- ullet les groupes phénylène pouvant éventuellement être porteurs de substituants alkyles en 15  $C_1$  à  $C_3$ , et
  - les groupes de formule :



dans laquelle T est un radical trivalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote et R<sup>8</sup> est une chaîne polyorganosiloxane ou une chaîne alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>50</sub>, linéaire ou ramifiée.

5

34. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans laquelle le polymère structurant comprend au moins un motif de formule :



5

dans laquelle  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $m_1$  et  $m_2$  onteles significations données pour la formule (II) dans la revendication 24,

7 %

- U représente O ou NH,
- $R^{26}$  représente un groupe alkylène en  $C_1$  à  $C_{40}$ , comportant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O et N, ou un groupe phénylène, et
- $R^{27}$  est choisi parmi les groupes alkyle en  $C_1$  à  $C_{50}$ , linéaires, ramifiés ou cycliques, saturés ou insaturés, et les groupes phényle éventuellement substitués par un à trois groupes alkyles en  $C_1$  à  $C_3$ .
- 35. Composition selon l'une quelconque des 20 revendications 1 à 23, dans laquelle le polymère structurant comprend au moins un motif de formule :

(XIV)

dans laquelle  $X^1$  et  $X^2$  qui sont identiques ou différents, ont la signification donnée pour X dans la revendication 24, n, Y et T sont tels que définis dans la revendication 24,  $R^{14}$  à  $R^{21}$  sont des groupes choisis dans le même groupe que les  $R^4$  à  $R^7$  de la revendication 24,  $m_1$  et  $m_2$  sont des nombres situés dans la gamme allant de 1 à 1 000, et p est un nombre entier allant de 2 à 500.

36. Composition selon l'une quelconque des revendications 24 à 35, dans laquelle le polymère structurant comprend de plus au moins un motif hydrocarboné comportant deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, quanidino, biquanidino et leurs combinaisons.

37. Composition selon la revendication 36,

20 dans laquelle le copolymère est un copolymère bloc, un

copolymère séquencé ou un copolymère greffé.

5

10

- 38. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère structurant représente de 0,5 à 80% du poids total de la composition, de préférence de 2 à 60% et mieux de 5 à 40 % du poids total de la composition.
- 39. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide contient de plus une huile non siliconée.
- 40. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide représente de 5 à 95 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75% du poids total de la composition.
- 15 41. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre une matière colorante.
  - 42. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous la forme d'un gel rigide transparent ou translucide, et notamment d'un stick anhydre transparent.
- 43. Composition transparente ou translucide solide structurée de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, contenant au moins un pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, les lèvres et/ou les phanères et une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse

moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée 15 partiellement ou totalement d'huile(s) esters,

et le pigment, la phase grasse liquide, et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

- 44. Composition selon la revendication 38, 20 caractérisée en ce qu'elle est autoportée.
  - 45. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 44, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye-liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.
  - 46. Stick transparent ou translucide de maquillage de la peau, des lèvres et/ou des phanères, et en particulier des lèvres, contenant au moins un
- 30 pigment en quantité suffisante pour maquiller la peau, <del>les lèvres et/ou les phanères, et une phase grasse</del>

5

10

continue liquide comprenant une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée par au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organisoloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,
- le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) esters (????) et le pigment, la phase grasse et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

- 47. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une des revendications précédentes.
- 48. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

20

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir
   des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température 10 ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la physiologiquement d'une composition fabrication acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant une huile ester choisie parmi les esters des monoalcools monocarboxyliques avec les acides polyalcools, la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) esters ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C pour structurer ladite composition sous forme d'un solide autoporté transparent et/ou translucide de dureté allant de 20 à .2 000 gf et de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 . à 600 qf.

49. Utilisation d'une phase grasse liquide
25 continue comprenant au moins une huile ester choisie
parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les
monoalcools et polyalcools, structurée essentiellement
par une quantité suffisante d'au moins un polymère
(homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire

30 moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant:

15

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température 10 ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, transparente ou translucide et/ou sans transfert et/ou non collante.

- 50. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant:
  - au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et
- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino et leurs combinaisons,

15

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

dans une composition cosmétique ou pour la physiologiquement d'une composition fabrication 5 acceptable, contenant une phase grasse continue liquide comprenant au moins une huile ester choisie parmi les monocarboxyliques esters des acides ladite et polyalcools, pour structurer monoalcools d'un solide autoporté forme 10 composition sous transparent ou translucide.

51. Utilisation d'une phase grasse liquide continue, comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant:

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une

30 température de 25 à 250°C,

15

20

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) volatile(s) ayant un point éclair égal ou supérieur à 40°C dans une composition cosmétique, transparente ou translucide, ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable transparente ou translucide, comme agent améliorant le non-transfert de la composition et/ou diminuant le collant de la composition.

52. Utilisation d'au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, dans la phase grasse liquide continue d'une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, ladite phase grasse étant structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans une chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C, pour conférer des propriétés de transparence ou de translucidité à ladite

5

10

15

20

25

composition et/ou à un dépôt de ladite composition sur les matières kératiniques.

53. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 48 à 51, dans laquelle la composition a une dureté de 20 à 2 000 gf, de préférence de 20 à 900 gf et mieux de 20 à 600 gf.

54. Procédé cosmétique pour diminuer le transfert et/ou le collant d'une composition cosmétique transparente ou translucide contenant une phase grasse liquide comprenant au moins une huile ester choisie parmi les esters des acides monocarboxyliques avec les monoalcools et polyalcools, consistant a) à structurer ladite phase grasse par une quantité suffisante d'au moins un polymère (homopolymère ou copolymère) de masse moléculaire moyenne en poids allant de 500 à 500 000, comportant au moins un motif comprenant :

- au moins un groupe polyorganosiloxane, constitué de 1 à 1000 unités organosiloxanes dans la chaîne du motif ou sous forme de greffon, et

- au moins deux groupes capables d'établir des interactions hydrogène choisis parmi les groupes ester, amide, sulfonamide, carbamate, thiocarbamate, urée, uréthane, thiourée, oxamido, guanidino, biguanidino, et leurs combinaisons,

le polymère étant solide à la température ambiante et soluble dans la phase grasse liquide à une température de 25 à 250°C,

la phase grasse liquide étant constituée partiellement ou totalement d'huile(s) esters.

5

10

15







Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

#### DÉPARTEMENT DES BREVETS.

26 bis, rue de Saint Pétersbourg : 75800 Paris Cedex 08 Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécople : 33 (1) 42 94 86 54

# DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..



(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

Vos références	pour ce dossier (facultatif)	SP 22327/PA				
N° D'ENREGIST	TREMENT NATIONAL	02.16039 DU 17.12.2002				
TITRE DE L'INV	TITRE DE L'INVENTION (200 caractères on espaces maximum)					
COMPOSITION COSMETIQUE TRANSPARENTE OU TRANSLUCIDE DE SOIN ET/OU DE MAQUILLAGE, STRUCTUREE PAR DES POLYMERES SILICONES.						
	· ·					
LE(S) DEMAND	EUR(S):					
L'OREAL 14 rue Royale 75008 PARIS	<b>;</b>		. ·			
		• .	i.			
	EN TANT QU'INVENTEUR(					
Nom	•	BLIN	紫			
Prénoms		Xavier	. 2			
Adresse	Rue	24 rue de Staël	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i			
Coniété dina	Code postal et ville	[7 <sub>1</sub> 5 <sub>1</sub> 0 <sub>1</sub> 1 <sub>1</sub> 5] PARIS				
2 Nom	partenance (facultatif)					
Prénoms	·	FERRARI				
Adresse	Rue :	Véronique 12, rue St Georges				
Castité diam	Code postal et ville	1914171010 MAISONS-ALFORT				
3 Nom	partenance (facultatif)					
Prénoms	<del></del>		<u> </u>			
Adresse	Rue					
0	Code postal et ville					
	partenance (facultatif)					
		isieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi (	du nombre de pages.			
DU (DES) DI OU DU MAN	GNATURE(S) EMANDEUR(S) IDATAIRE alité du signataire)					
PARIS LE 10 . G. POULIN CPI 99 200	JUILLET 2003					

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les depoées vous

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.